

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**CONTRIBUIÇÃO PARA A ANÁLISE DA PRESENÇA DE ARSÉNIO EM ÁGUAS
DE ABASTECIMENTO E SUA REMOÇÃO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA**

CLÁUDIA SOFIA HENRIQUES CORREIA

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil Sanitária

Orientador: Professora Doutora Isabel Peres
Co-Orientador: Professora Doutora Maria Gabriela Almeida

Monte da Caparica, 2008

“O acesso a água de boa qualidade e fiável deve ser um direito de todo o ser humano. Apesar de ser reconhecido que as condições económicas, a instabilidade social, as secas e outras circunstâncias podem limitar a capacidade de uma sociedade atingir este objectivo, a sua adopção por si só já é de fundamental importância.”

A Carta de Bona para o Abastecimento Seguro de Água para Consumo Humano

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Isabel Peres agradeço não só a orientação deste trabalho desde o primeiro dia, mas sobretudo a disponibilidade e paciência.

À Professora Doutora Gabriela Almeida, cujos conselhos, sugestões e conhecimentos foram fundamentais para a elaboração do presente trabalho.

Ao Requirnte, em particular ao Professor Doutor José-Luis Capelo e ao Mestre Hugo Carreira, agradeço os ensinamentos prestados, a paciência e a disponibilidade.

Não posso deixar de agradecer à Engenheira Maria José Correia e, sobretudo, à D. Adélia e à Cidália por terem contribuído para a realização do trabalho laboratorial.

Ao meu amigo João, pelas patuscadas e azares com o frango assado, pelas várias idas à Valada do Tejo para recolher muitos litros de água sob o sol de verão, mas principalmente, pela amizade e companheirismo incondicionais que o caracterizam, um muito obrigada.

Ao meus irmãos, Carmita, Marco e André por serem os melhores irmãos mais velhos de que há memória!

Finalmente, aos meus pais, Agostinho e Amélia, pelo colo, atenção, miminho e comidinha boa... obrigada por serem quem são!

Como os agradecimentos são, provavelmente, a parte mais ingrata de um trabalho, porque nunca reflectem verdadeiramente todas as pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a sua realização, um bem-haja a todos os que com um sorriso, palavra ou gesto possibilitaram a concretização deste trabalho.

Sendo o arsénio um elemento tóxico naturalmente presente no ambiente e largamente usado na indústria, a sua presença nos meios hídricos é praticamente inevitável. Deste modo, o estudo de soluções para a sua redução/mitigação, tanto ao nível das origens de água, como dos tratamentos utilizados, pode considerar-se prioritária. Existem vários processos de remoção, com elevadas eficiências, embora nem todos sejam de concepção e exploração simples e, ou economicamente viáveis.

O trabalho teve por objectivo analisar a problemática associada à presença de arsénio em águas para consumo humano e avaliar a sua remoção através de coagulação-floculação, utilizando ensaios de *Jar-Test*, com e sem pré-oxidação, recorrendo a diversas doses do agente coagulante sulfato de alumínio e contaminando uma água superficial com várias concentrações de uma solução comercial de arsenito. Foi igualmente estudada a importância da inclusão de uma etapa de pré-oxidação na remoção deste elemento, usando como agente oxidante hipoclorito de sódio, tendo também sido avaliada a possibilidade do arsénio ser introduzido na água pelo próprio agente coagulante.

Os ensaios realizados confirmaram a importância de uma etapa de pré-oxidação a montante da coagulação-floculação para a remoção de arsenito, uma vez que permite aumentar significativamente as eficiências de remoção, conseguindo-se atingir, nalguns ensaios, valores superiores a 90%. A pré-oxidação removeu, também, uma fracção do arsénio presente em solução, embora os resultados indiquem que as respectivas eficiências dependem da concentração inicial de arsénio na água.

Identificaram-se factores determinantes para a remoção de arsénio, nomeadamente a espécie química em solução, isto é, se se trata de arsenito ou de arseniato, a dose de agente coagulante utilizada e a concentração inicial de arsénio na amostra.

A dose de sulfato de alumínio a partir da qual foi possível, em todos os ensaios com pré-oxidação com excepção da amostra contaminada com 175 µg/L, cumprir o valor paramétrico de 10 µg As/L foi a de 30 mg/L. Para a amostra contaminada com 175 µg As/L não foi possível atingir o valor paramétrico, mesmo com a dose mais elevada de sulfato de alumínio usada, 60 mg/L. Por outro lado, observou-se que para a mesma dose de sulfato de alumínio, a eficiência de remoção varia directamente com a contaminação de arsénio.

Adicionalmente, verificou-se, através dos ensaios relativos à avaliação da adição de arsénio na água pelo agente coagulante que este não contribui para o aumento da concentração deste elemento na água.

Palavras-Chave: Água, arsénio, coagulação-floculação, eficiência de remoção, pré-oxidação, sulfato de alumínio, valor paramétrico.

ABSTRACT

Arsenic is a toxic element widely distributed in the environment and largely used in today industries, being its presence in water almost inevitable. In this way, the study of solutions in its reduction/mitigation in the origins of water or in the drinking water treatments may be considered a priority. Several removal processes exist have high efficiencies, although not all are simple, easy to operate and/or inexpensive.

The goal of this work was the analysis of the problematic associated to arsenic in drinking waters and to evaluate its removal through coagulation and flocculation. Bearing this in mind, *Jar-Test* experiments were done with a superficial water artificially contaminated with an trivalent arsenic commercial solution, using the coagulant agent aluminium sulphate. It was also studied the importance of a pre-oxidation in the removal of this element, using sodium hypochlorite as the oxidising agent, as well as the possibility of the addiction of arsenic in the water by the coagulant agent used in its treatment

The experiments confirmed the importance of the pre-oxidation upstream of the coagulation-flocculation process in the removal of arsenite, once it allowed to increase meaningfully the removal efficiencies, being in some assays superior then 90%. The pre-oxidation step also removed a fraction of the arsenic in the solution, even though the results indicate that the pre-oxidation removal is dependent on the initial concentration of arsenic in the water.

The determining factors in the arsenic removal for coagulation-coagulation identified for these experiments were the arsenic specie in solution, that is, if it is arsenite or arsenate, the dose of coagulant agent and the initial arsenic concentration in the water.

The dose of aluminium sulphate whereof in all experiments with pre-oxidation, with exception of the 175 µg As/L contaminated assay, the parametric value of 10 µg As/L was accomplished was 30 mg/L. for the contaminated sample 175 µg As/L, even for the highest dose of coagulant agent, 60 mg/L, it wasn't possible to achieve these parametric value. On the other hand, it was observed that for the same dose of coagulant agent, as higher the arsenic contamination, higher the removal efficiency.

Furthermore, the results obtained in the experiments related with the evaluation of the increase of arsenic in the water due to the use of aluminium sulphate indicate that there was no contribution for the final water arsenic concentration.

Keywords: Aluminium sulphate, arsenic, coagulation-flocculation, parametric value, pré-oxidation, removal efficiency, toxic, water.

SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

Abs – Absorvância
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – Sulfato de alumínio hidratado
As – Arsénio
BGS – *British Geological Survey*
 CaCO_3 – Carbonato de cálcio
DL – Decreto-Lei
DP – Desvio padrão
DPHE- *U.S. Department of Public Health Engineering*
Eh – Potencial de oxidação-redução
EPA – *U.S. Environmental Protection Agency*
EPAL – Empresa Portuguesa de Águas Livres, S. A.
ETA – Estação de Tratamento de Água
ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais
EUA – Estados Unidos da América
 HNO_3 – Ácido nítrico
IRAR – Instituto Regulador de Águas e Resíduos
NAS — *National Academy of Sciences*
NRC – *U.S. National Research Council*
OMS – Organização Mundial de Saúde
PC – Postos de cloragem
PET – Politetileno tereftalato
 r^2 – Coeficiente de correlação
SDT – Sólidos dissolvidos totais
 SO_4^{2-} – Sulfatos
UNICEF – *United Nations Children's Fund*

Unidades

mg/L – miligrama por litro
min – minuto
 $\mu\text{g/L}$ – micrograma por litro
nm – nanómetro
NTU – unidade nefelométrica de turbidez
rpm – rotações por minuto

1. Objectivos e organização do trabalho.....	1
2. Introdução	3
2.1. Água, um bem essencial	3
2.2. Enquadramento legal	8
2.3. Arsénio, o elemento.....	9
2.3.1. Especificação do arsénio	12
2.3.2. Arsénio, Um Problema Global.....	14
2.3.3. O arsénio em Portugal.....	19
2.4. Fontes e ocorrência do arsénio no ambiente.....	22
2.4.1. Fontes naturais.....	23
2.4.1.1. Rochas, solos e sedimentos	24
2.4.1.2. Atmosfera	26
2.4.1.3. Água	27
2.4.1.4. Biota	30
2.4.2. Produção industrial e usos do arsénio	31
2.4.2.1. Fontes da poluição ambiental	32
2.5. Implicações para a saúde humana da presença de arsénio nas águas de consumo	34
3. Processos de remoção de arsénio de águas de consumo	41
3.1. Considerações gerais.....	41
3.2. Operações e processos unitários de remoção de arsénio	43
3.2.1. Coagulação-Floculação	43
3.2.1.1. Sais de ferro ou sulfato de alumínio	43
3.2.1.2. Amaciamento com cal.....	45
3.2.2. Oxidação de ferro e manganês.....	46
3.2.3. Adsorção e troca iónica	47
3.2.4. Processos de separação por membranas.....	48
3.2.4.1. Força motriz - Pressão.....	48
3.2.4.2. Força motriz – Potencial eléctrico	50
4. Plano de trabalho.....	53
5. Materiais e métodos.....	55
5.1. Selecção do local de recolha de amostras de água.....	55
5.2. Procedimento laboratorial.....	55
5.2.1. Descontaminação do material.....	55
5.2.2. Contaminação com arsénio	56

5.2.3.	Pré-oxidação.....	56
5.2.4.	Determinação do pH.....	56
5.2.5.	Determinação da turvação.....	57
5.2.6.	Determinação da alcalinidade.....	58
5.2.7.	Ensaio de <i>Jar-Test</i>	59
5.2.7.1.	Preservação das amostras.....	61
5.2.8.	Absorção atômica.....	61
5.2.8.1.	Validação do método.....	63
6.	Apresentação e discussão dos resultados.....	65
6.1.	Rectas de calibração para determinação de arsénio.....	65
6.2.	Avaliação da contribuição de arsénio pelo agente coagulante sulfato de alumínio.....	65
6.3.	Remoção de arsénio após contaminação.....	67
6.3.1.	Ensaio sem pré-oxidação.....	67
6.3.2.	Ensaio com pré-oxidação.....	75
6.3.2.1.	Eficiência de remoção de arsénio na etapa de pré-oxidação.....	82
6.3.3.	Validação dos ensaios.....	83
7.	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro.....	85
8.	Bibliografia.....	87
Anexos.....		95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais propriedades físicas e químicas do arsénio (adaptado de Budavari <i>et al.</i> , 1989 <i>in</i> EPA, 2000b; OMS, 2001a).	10
Tabela 2.2 - Níveis máximos de arsénio admitidos na água para consumo humano.	14
Tabela 2.3 - Episódios de contaminação por arsénio no mundo.....	17
Tabela 2.4 - Depósitos de arsénio no Mundo (OMS, 2001a).	23
Tabela 2.5 - Concentrações de arsénio em solos, sedimentos ou depósitos superficiais	25
Tabela 2.6 - Concentrações de arsénio em diferentes meios hídricos	28
Tabela 2.7 - Síntese de usos dos compostos de arsénio (Azcue e Nriagu, 1994 <i>in</i> EPA, 2000b).	31
Tabela 2.8 - Valores indicativos de arsénio que podem ser introduzidos na água através dos reagentes usados em ETA (Recomendação IRAR n.º04/2005).	34
Tabela 2.9 - Relação entre os níveis de arsénio em águas de consumo e o risco de cancro (NAS, 1999 <i>in</i> Mondal <i>et al.</i> , 2006).	38
Tabela 3.1 - Síntese das técnicas disponíveis (adaptado de Mondal <i>et al.</i> , 2006).	51
Tabela 4.1 - Fases e objectivos do Plano de Trabalho.	53
Tabela 4.2 - Tempos de mistura e de decantação e número de rotações por minuto de cada etapa da pré-oxidação e dos ensaios de <i>Jar-Test</i>	53
Tabela 5.1 - Concentrações de arsénio e respectivos volumes adicionados em cada ensaio.	56
Tabela 5.2 - Doses de sulfato de alumínio e respectivos volumes de hidróxido de cálcio....	59
Tabela 5.3 - Doses de sulfato de alumínio e respectivos volumes.....	60
Tabela 5.4 - Temperaturas relativas às várias etapas na câmara de grafite.	63
Tabela 6.1 - Coeficiente de correlação linear de cada uma das rectas de calibração.	65
Tabela 6.2 - Concentração de arsénio na água resultante da utilização de sulfato de alumínio	66
Tabela 6.3 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> , numa água contaminada com 25 µg As/L.....	67
Tabela 6.4 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> , numa água contaminada com 50 µg As/L.....	68

Tabela 6.5 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> , numa água contaminada com 75 µg As/L.....	69
Tabela 6.6 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> , numa água contaminada com 100 µg As/L.....	70
Tabela 6.7 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> , numa água contaminada com 140 µg As/L.....	71
Tabela 6.8 - Concentrações de arsénio introduzidas usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias.	73
Tabela 6.9 - Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias.	74
Tabela 6.10 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> e a pré-oxidação, numa água contaminada com 25 µg As/L....	75
Tabela 6.11 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> e a pré-oxidação, numa água contaminada com 50 µg As/L....	76
Tabela 6.12 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> e a pré-oxidação, numa água contaminada com 75 µg As/L....	78
Tabela 6.13 - Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de <i>Jar-Test</i> e a pré-oxidação, numa água contaminada com 175 µg As/L.	79
Tabela 6.14 - Concentrações de arsénio introduzidas usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.....	80
Tabela 6.15 - Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.....	81
Tabela 6.16 - Eficiência de remoção da pré-oxidação.	82
Tabela 6.17 - Resultados dos ensaios relativos à validação do método.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de uma linha de tratamento de águas de consumo.....	4
Figura 2.2 - Evolução do número de estações de tratamento de água e de postos de cloragem em Portugal (adaptado de INAG – Inventários Nacionais de Saneamento Básico e PNA <i>in</i> RASARP 2006).....	5
Figura 2.3 - Distribuição geográfica de ETA em Portugal (INAG – INSAAR 2002 <i>in</i>	6
Figura 2.4 - Evolução da população servida com abastecimento de água (INAG – Inventário Nacional de Saneamento Básico, PNA e INSAAR 2005 <i>in</i> RASARP 2006).....	7
Figura 2.5 - Evolução da população servida com abastecimento de água, de acordo com a população relativa a Regiões Hidrográficas (INAG – INSAAR 2005 <i>in</i> RASARP 2006).	7
Figura 2.6 - Várias espécies minerais de arsénio (Amethyst Galleries, 2008;	10
Figura 2.7 - Folheto publicitário relativo a um composto de arsénio usado em medicina nos	11
Figura 2.8 - Diagrama Eh-pH das espécies de arsénio numa solução aquosa num sistema As–O ₂ –H ₂ O a 25° C e a uma pressão total de 1 bar (Kinniburgh e Smedley, 2005).....	12
Figura 2.9 - Espécies de arsenito e arseniato predominantes na água em função do pH (adaptado de Wee, 2003).	13
Figura 2.10 - Incidentes com arsénio em águas subterrâneas, geotermiais e devido a actividades mineiras e mineralizações (Worldbank, 2005).....	15
Figura 2.11 - Índice de exposição das populações a água para consumo com mais de 10 µg As/L (0 – não expostos; 1 – expostos a águas de consumo com mais de 10 µg/L).....	20
Figura 2.12 - Distribuição geográfica das captações (a) superficiais e (b) captações subterrâneas para abastecimento público (INAG – INSAAR 2002 <i>in</i> RASARP 2006).....	21
Figura 2.13 - Ciclo do arsénio no ambiente (EPA, 2000b).....	22
Figura 2.14 - Lesões na pele devido à ingestão de água contaminada por arsénio no Bangladesh (OMS, 2001b; Worldbank, 2005).	36
Figura 3.1 - Relação entre a eficiência de remoção de arsénio e o pH, usando sulfato de alumínio numa água contendo 400 µg As/L (adaptado de Kartinen e Martin, 1995).	44
Figura 3.2 - Relação entre a eficiência de remoção de arsénio e o pH, usando sais de ferro numa água contendo 300 µg As/L – dose de sais de ferro desconhecida.....	44

Figura 3.3 - Relação entre a eficiência de remoção de arsénio e o pH no processo de amaciamento com cal numa água contendo 400 µg As/L (adaptado de Kartinen e Martin, 1995).	45
Figura 3.4 - Comparação entre a dimensão dos poros de várias membranas e de materiais presentes em águas (adaptado de Letterman, 1999 <i>in</i> Johnston e Heijnen, 2002).	49
Figura 5.1 - Localização do ponto de recolha e do ponto de captação da EPAL (adaptado de Google Maps, 2008).	55
Figura 5.2 - Eléctrodo de pH usado nas medições laboratoriais.	57
Figura 5.3 - Turbidímetro usado na medição da turvação.	58
Figura 5.4 - Aparelho de <i>Jar-Test</i> , modelo Velp Scientifica FC 6S.	59
Figura 5.5 - Aparelho de <i>Jar-Test</i> , modelo Apparecchi Scientifici G. Vittadini.	60
Figura 5.6 - Floco resultante da coagulação-floculação.	61
Figura 5.7 - Aparelho de absorção atómica em câmara de grafite usado na determinação das concentrações de arsénio.	62
Figura 5.8 - Representação esquemática do plano laboratorial.	64
Figura 6.1 - Concentrações médias de arsénio relativas a cada uma das doses de agente coagulante usado.	66
Figura 6.2 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 25 µg As/L.	68
Figura 6.3 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 50 µg As/L.	69
Figura 6.4 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 75 µg As/L.	70
Figura 6.5 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 100 µg As/L.	71
Figura 6.6 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 140 µg As/L.	72
Figura 6.7 - Concentrações de arsénio introduzidas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.	73
Figura 6.8 - Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.	74
Figura 6.9 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 25 µg As/L.	76

Figura 6.10 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 50 µg As/L.....	77
Figura 6.11 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 75 µg As/L.....	78
Figura 6.12 - Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 175 µg As/L.....	79
Figura 6.13 - Concentrações de arsénio introduzidas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.....	80
Figura 6.14 - Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais.....	81
Figura 6.15 - Eficiências de remoção de arsénio da pré-oxidação.	82

1. Objectivos e organização do trabalho

O trabalho teve por objectivo analisar a problemática associada à presença de arsénio em águas para consumo humano e avaliar a sua remoção através de coagulação-floculação, utilizando ensaios de *Jar-Test*, com e sem pré-oxidação, recorrendo a diferentes doses do agente coagulante sulfato de alumínio e contaminando uma água superficial com várias concentrações de uma solução comercial de arsénio trivalente.

Considerando que os próprios reagentes usados no tratamento de águas para consumo humano podem adicionar arsénio à água, como referido na Recomendação IRAR n.º 04/2005, analisou-se também esta possibilidade relativamente ao arsénio, resultante do uso de sulfato de alumínio como agente coagulante.

A dissertação está estruturada em duas partes, sendo a primeira constituída pelo enquadramento temático, resultado da revisão bibliográfica, e a segunda corresponde ao trabalho laboratorial desenvolvido, apresentação de resultados e sua discussão, conclusões e perspectivas de trabalho futuro:

- Capítulo 2, onde é apresentada uma revisão bibliográfica relativa à gestão das águas de abastecimento em Portugal e ao respectivo enquadramento legal, assim como as propriedades químicas e especiação do arsénio. Inclui ainda uma perspectiva histórica e actual dos usos e aplicações e fontes e ocorrência deste elemento na natureza.
- O Capítulo 3 integra as várias abordagens para a remoção das diferentes espécies de arsénio em águas de consumo humano.
- O Capítulo 4 corresponde ao plano de trabalho, no qual são descritas as suas fases e os respectivos objectivos.
- No Capítulo 5 indicam-se as metodologias aplicadas para a concretização dos objectivos definidos no capítulo anterior.
- No Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos após a realização dos ensaios relativos à avaliação da adição de arsénio à água pelo agente coagulante e à remoção de arsénio, com e sem pré-oxidação.
- As principais conclusões são apresentadas no Capítulo 7, no qual são também referidos os possíveis temas para trabalho futuro.

2. Introdução

2.1. Água, um bem essencial

Anon (1977 *in* Hossain, 2006) resumiu a importância da água com a seguinte frase: “Everything living is created from water”. Por outro lado, no Tratado de Roma refere-se: “O seu consumo médio [de água] tem vindo, no espaço europeu, a aumentar ao longo do tempo em termos de volume utilizados, por habitante e por ano. As exigências legais quanto aos parâmetros de qualidade a respeitar são cada vez mais exigentes. Aumentaram, talvez ainda mais, as exigências dos consumidores quanto à qualidade da água.”

A água, devido às suas características físico-químicas, não se encontra no estado puro na natureza. A sua presença é indissociável de outras substâncias presentes em solução e, ou suspensão, afectando necessariamente as suas potenciais utilizações.

Adicionalmente, tem-se assistido a uma evolução desfavorável na disponibilidade dos recursos hídricos: a escassez de água doce acentuou-se, quer em termos quantitativos quer qualitativos (Mendes e Oliveira, 2004), sendo que há mesmo quem considere que a qualidade da água doce se tornará o principal factor limitante do desenvolvimento sustentável em muitos países, neste século (Ongley, 1999 *in* Hossain, 2006).

O abastecimento público de água às populações constitui um serviço essencial ao bem-estar, à saúde pública e à segurança colectiva das populações, às actividades económicas e à protecção do ambiente (PEAASAR II).

Com o desenvolvimento científico e, conseqüentemente, tecnológico são desenvolvidos novos processos que detectam substâncias anómalas presentes na água e os seus efeitos biológicos. Desta forma, o tratamento de águas para consumo humano está em constante evolução, para responder aos avanços da ciência e às crescentes exigências da população, traduzidas por requisitos de qualidade.

O abastecimento público de água abrange a captação de água em meio hídrico superficial ou subterrâneo; a elevação de água, quando necessário, para ultrapassar barreiras orográficas entre a captação, o tratamento e a distribuição; o tratamento, onde são corrigidas as características físicas, químicas e microbiológicas da água; a adução, que consiste no transporte de água para as zonas de consumo; o armazenamento de água tratada para assegurar a continuidade no abastecimento e, finalmente, a distribuição pelos consumidores em qualidade, quantidade e pressão adequadas às suas necessidades. Na Figura 2.1 encontra-se representada um exemplo de uma linha de tratamento de águas de consumo.

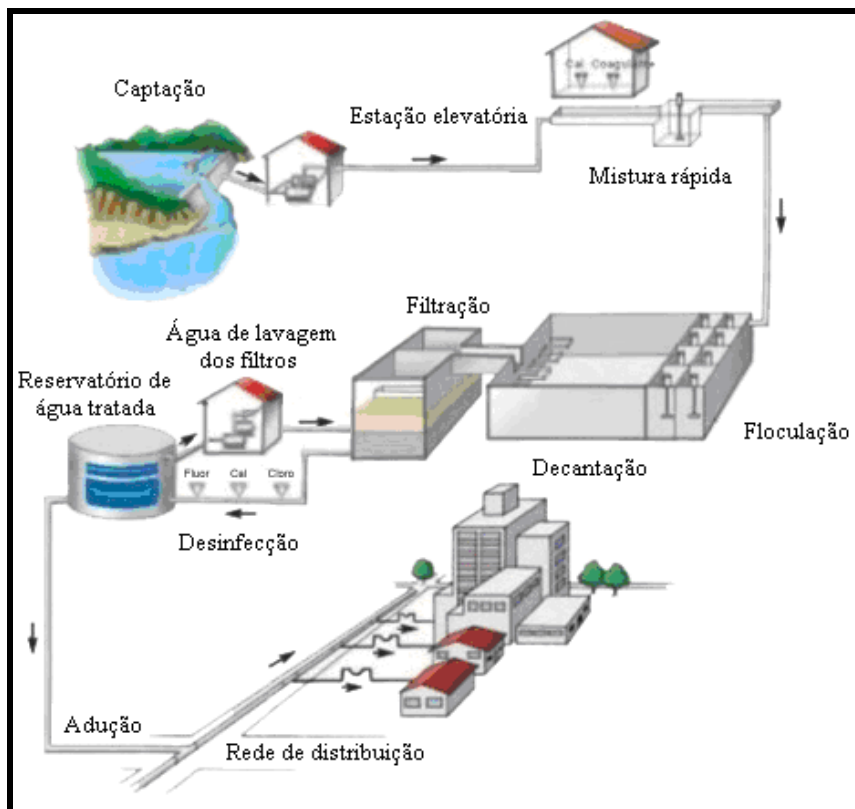


Figura 2.1 Esquema de uma linha de tratamento de águas de consumo

- Pré-oxidação: onde podem ser usados vários agentes oxidantes, com o objectivo de retirar alguma cor à água, oxidar iões (ferro, manganês, arsénio, ...) e inactivar populações microbianas. Permite igualmente controlar cheiros e sabores e ainda a destruição de fitoplâncton.
- Ajustamento da alcalinidade: embora nem sempre seja necessário, poderá ser preciso adicionar um agente regulador do pH, como água de cal. Este passo deve ser realizado antes da coagulação, uma vez que o agente coagulante reage com as bases responsáveis pela alcalinidade da água.
- Coagulação (mistura rápida): processo unitário onde é adicionado um agente coagulante (como cloreto férrico ou sulfato de alumínio), sob mistura rápida, para promover a desestabilização das partículas coloidais presentes na água.
- Floculação (mistura lenta): operação unitária que assegura a aglomeração das partículas previamente desestabilizadas em partículas de maiores dimensões (flocos).
- Decantação: operação unitária que promove a separação gravítica dos flocos formados na etapa anterior.
- Filtração: operação unitária responsável pela remoção das partículas que permanecem em suspensão na água e, também, de uma fracção da população microbiana.

- Desinfecção: processo unitário que assegura a eliminação de microrganismos patogénicos através da utilização de um agente desinfectante e protege a água de possíveis recontaminações no sistema de distribuição.

Os sistemas de tratamento de águas para consumo variam consoante a qualidade da água captada, estando esta dependente, por exemplo, da origem (superficial ou subterrânea) e da proximidade a povoações e, ou indústrias. Uma água adequada para consumo humano, após o tratamento, deverá ser uma água sem cor, turvação, cheiro, contaminantes (orgânicos e inorgânicos) e com pH, teores de cálcio e alcalinidade aceitáveis, assim como desinfectada para eliminar a poluição microbiana (d'Azevedo, 2000; Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto).

Em Portugal, tem-se investido muito nos sistemas de tratamento de água. As ETA têm registado um aumento significativo (Figura 2.2), levando a uma melhoria na qualidade da água de abastecimento, sendo o crescimento do número de pontos de cloragem justificado pelo elevado número de captações subterrâneas existentes (RASARP 2006).

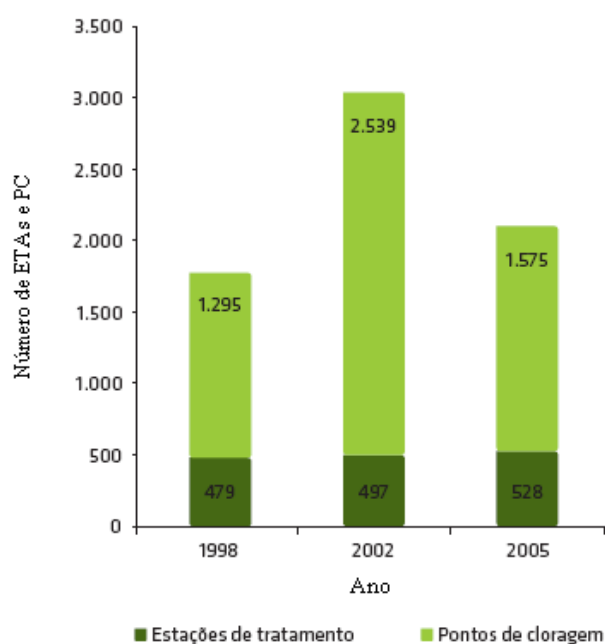


Figura 2.2 Evolução do número de estações de tratamento de água e de postos de cloragem em Portugal (adaptado de INAG – Inventários Nacionais de Saneamento Básico e PNA in RASARP 2006)

Contudo, o recurso à água de fontanários não ligados à rede de distribuição pública é um hábito antigo da população portuguesa. Antigamente, este comportamento estava relacionado com o facto de uma parcela significativa da população não ter acesso a água canalizada. Actualmente, os motivos estão, em geral, relacionados com a sua gratuidade,

com o descontentamento da população com as características da água da rede pública, sobretudo o sabor, ou ainda com a crença de que determinadas águas têm propriedades medicinais (RASARP 2006). Na Figura 2.3 encontra-se a distribuição geográfica das ETA em Portugal em Portugal continental.



Figura 2.3 Distribuição geográfica de ETA em Portugal (INAG – INSAAR 2002 *in* RASARP 2006)

O desenvolvimento de um país tem que ter em conta a necessidade do abastecimento de água de forma equitativa em todo o território e com uma qualidade aceitável de serviço. Ao nível do abastecimento de água, a situação nacional evoluiu muito nas últimas décadas (Figura 2.4 e Figura 2.5). Numa perspectiva histórica mais recuada no tempo, a maioria da população portuguesa era abastecida em fontanários municipais ou captações próprias, maioritariamente poços (RASARP 2006). O carácter predominantemente rural do País, até meados do século XX, facilitava a garantia de água para as utilizações domésticas, sendo as necessidades supridas com recurso a disponibilidades locais, fruto de uma qualidade razoável das massas de água na origem. A deslocação de população dos meios rurais para os urbanos veio acentuar a necessidade de sistemas públicos de abastecimento (RASARP 2006).

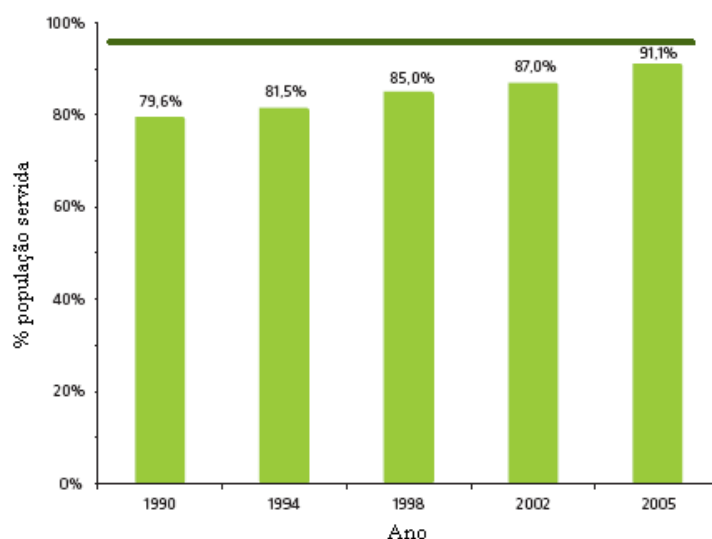


Figura 2.4 Evolução da população servida com abastecimento de água (INAG – Inventário Nacional de Saneamento Básico, PNA e INSAAR 2005 *in* RASARP 2006)

De acordo com o PEAASAR II, houve uma evolução positiva no abastecimento de água, que passou pelo aumento da qualidade da água fornecida, aumento da fiabilidade do serviço e pela racionalização do uso dos meios hídricos. Em 2005, a população servida com abastecimento de água era de 91,1% (RASARP 2006), sendo que, segundo o PEAASAR II, em 2006, cerca de 93% da população dispunha de abastecimento de água.

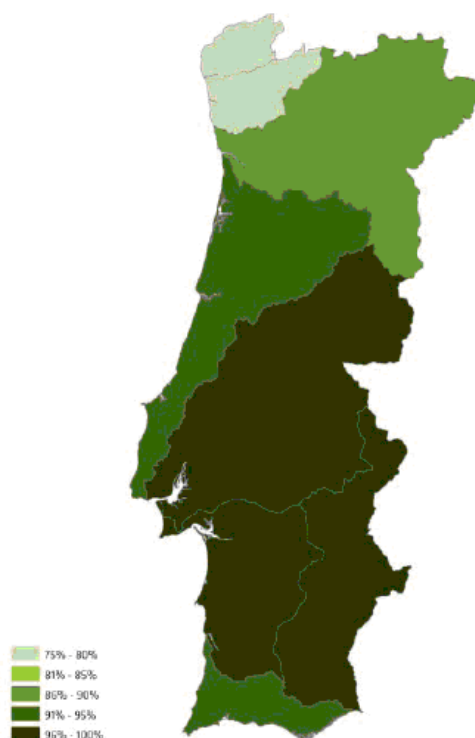


Figura 2.5 Evolução da população servida com abastecimento de água, de acordo com a população relativa a Regiões Hidrográficas (INAG – INSAAR 2005 *in* RASARP 2006)

Actualmente, em Portugal, o abastecimento de água distribui-se de uma forma relativamente equilibrada por todos os concelhos, com excepção dos concelhos nas bacias dos rios Minho, Lima, Cávado, Leça e Ave, que, no seu conjunto, ainda não ultrapassaram os 80% de população com acesso ao serviço. A generalidade dos concelhos apresenta níveis de atendimento, em regra, superiores a 85%, sendo esta situação próxima da maioria dos congéneres europeus (RASARP 2006).

2.2. Enquadramento legal

Para salvaguardar a saúde ambiental, a qualidade das águas destinadas à produção de água para consumo humano encontra-se regulamentada pelas seguintes disposições legislativas:

- Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto: Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Revoga o Decreto-Lei n.º 74/1990, de 7 de Março.
- Decreto-Lei n.º 68/99, de 11 de Março: Altera o Decreto-Lei n.º 235/97, de 3 de Setembro, que transpõe para o direito interno a Directiva n.º 91/676/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola.
- Decreto-Lei n.º 506/99, de 20 de Novembro: Fixa os objectivos de qualidade para determinadas substâncias perigosas incluídas nas famílias ou grupos de substâncias da lista II do anexo XIX ao Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.
- Portaria n.º 462/2000, de 25 de Março: Aprova o Plano Nacional Orgânico para a Melhoria das Origens Superficiais de Água Destinadas à Produção de Água Potável.
- Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de Agosto: Transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 96/61/CE, do Conselho, de 24 de Setembro, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.
- Decreto-Lei 243/2001, de 5 de Setembro: Aprova normas relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano, transpondo para o direito interno a Directiva n.º 98/83/CE, de 3 de Novembro, e revoga parcialmente o Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto.
- Decreto-Lei 112/2002, de 17 de Abril: Aprova o Plano Nacional da Água, para estabelecer de forma estruturada uma estratégia sustentável de gestão e utilização de todos os recursos hídricos nacionais, em articulação com o ordenamento do território e a conservação e protecção do ambiente.

- Decreto-Lei n.º 103/2003, de 23 de Maio: Acrescenta o artigo 4.º-A ao Decreto-Lei n.º 379/93, de 5 de Novembro, que estabelece o regime de exploração e gestão dos sistemas multimunicipais e municipais de captação, tratamento e distribuição de água para consumo público, de recolha, tratamento e rejeição de efluentes e de recolha e tratamento de resíduos sólidos.
- Decreto-Lei n.º 261/2003, de 21 de Outubro: Altera o anexo ao Decreto-Lei n.º 506/1999, de 20 de Novembro, que fixa os objectivos de qualidade para determinadas substâncias perigosas incluídas nas famílias ou grupos de substâncias da lista II do anexo XIX ao Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.
- Decreto-Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro: Homologa a Lei da Água, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2000/60/CE, de 23 de Outubro (Directiva-Quadro da Água), e estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas, protecção dos ecossistemas aquáticos e os ecossistemas terrestres e zonas húmidas directamente associados e salvaguardar as futuras utilizações da água.
- Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto: Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revendo o Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro.

2.3. Arsénio, o elemento

Na antiguidade apenas eram conhecidos dois compostos de arsénio: o realgar, As_2S_2 , e o ouropigmento, As_2S_3 , ambos usados como pigmentos, sendo desconhecida a sua natureza tóxica. Houve, inclusive, tentativas para extrair ouro do ouropigmento, induzidos em erro pela sua cor amarelo suave (Calvert, 2004). A descoberta do arsénio, enquanto elemento químico, é atribuída ao filósofo alquimista e cientista alemão Albertus Magnus em 1200s (Mendes e Oliveira, 2004). Na Figura 2.6 estão ilustradas algumas espécies minerais de arsénio.



Figura 2.6 Várias espécies minerais de arsénio (Amethyst Galleries, 2008; Minerology Database, 2008)

O arsénio é um metalóide tóxico a baixas concentrações, vastamente distribuído na crosta terrestre, ocorrendo nos solos, rochas, água e ar (OMS, 2001a). O arsénio elementar pertence ao Grupo 15 da Tabela Periódica, juntamente com o azoto, fósforo, antimónio e o bismuto, sendo um sólido de coloração cinzenta metálica, embora esta forma não seja comum na natureza (Budavari *et al.*, 1989 *in* EPA, 2000b; OMS, 2001a; OMS, 1981). O arsénio e os seus compostos ocorrem na forma cristalina, em pó, na forma amorfa ou vítrea (OMS, 2001a). Habitualmente, o arsénio é encontrado combinado com um ou mais elementos, como o oxigénio, enxofre ou cloro (OMS, 2001a; Chou e De Rosa, 2003). Na Tabela 2.1 encontram-se as principais propriedades químicas e físicas do arsénio.

Tabela 2.1 Principais propriedades físicas e químicas do arsénio (adaptado de Budavari *et al.*, 1989 *in* EPA, 2000b; OMS, 2001a)

Número CAS	7440-38-2
Número atómico	33
Peso atómico	74,91
Ponto de fusão (a 28 atm) (°C)	817
Ponto de ebulição (°C)	613
Temperatura crítica (°C)	1 400
Pressão crítica (mPa)	22,3
Densidade (a 14° C) (g/cm ³)	5,727
Isótopo mais estável	75As
Configuração electrónica	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

Ao longo de toda a história, os compostos de arsénio tiveram usos tão diversos como em medicina (Hamilton, 1995), aplicação em espelhos pelos egípcios ou, quando misturado com cal hidratada, era usado no Oriente para fazer o cabelo cair (Calvert, 2004).

Laboratorio de Biochimica Medica, de Paris

SULFARSÉNOL

$C_{12} H_{11} AS_2 N_2 CH_2 OSO_2 Na$

O emprego do SULFARSÉNOL está indicado em todos os periodos da Syphilis, onde a sua efficacia é completamente notavel, tanto sobre as manifestações contagiosas, que desaparecem mediante um pequeno numero de injeções, como sobre o resultado negativo da reacção de Wassermann, obtido muitas vezes, em poucas semanas, graças ao emprego de doses accumuladas. Com effeito, a toxidez relativamente fraca do medicamento, permite esta maneira de proceder.

E' util ainda e muitas vezes indispensavel, no tratamento do paludismo, especialmente nas formas, que resistem á quinina, na febre recorrente, na framboesia na filariose, na ulcera tropical, no kala-azar, na angina de Vincent, na varicella, na escarlatina, na doença do somno, e nas complicações locais ou geraes da blennorrhagia (em particular, orchites, rheumatismos, arthrites, nas peri e parametrites, salpingites: Durcœux). Em taes casos, constitue um verdadeiro especifico.

Em pequenas doses, de 2 centigrammas (Empôla D) é utilissimo nas anemias, nas chloroses e estados similares (convalescenças).

Em egualdade de doses, o Sulfarsénol é cinco vezes menos toxico que o 606, e quatro vezes menos que o 914. Em egualdade de doses therapeuticas, a differença de toxidez a favor do Sulfarsénol é ainda mais pronunciada. A julgar pelo seu effeito sobre as lesões visiveis, 12 centigrammas de Sulfarsénol correspondem á 20 centigrammas de 914.

E' o unico sal arsenical que se applica em injeção Subcutanea ou Intramuscular sem analgesico, dor, endurecimento ou inflamação.

NOTA - Cada caixa leva rotulo de garantia com numero de control, impossibilitando imitação e venda clandestina.

Figura 2.7 Folheto publicitário relativo a um composto de arsénio usado em medicina nos anos 1930s (Gontijo e Bittencourt, 2005)

O arsénio inorgânico foi usado em medicina para tratar doenças da pele como psoríase e eczemas, malária e febres reumáticas, asma, anemia perniciosa, leucemia, doença de Hodgkin e dores (Figura 2.7) (EPA, 2000b). Devido à sua toxicidade, o uso terapêutico do arsénio inorgânico cessou nos anos 1970s. Por outro lado, compostos orgânicos de arsénio foram usados no tratamento de doenças causadas por espiroquetas e protozoários durante a primeira metade do século XX (EPA, 2000b). O *Salvarsan* foi um antisifílico comum, à base de arsénio, desde 1909 até que o seu uso foi suplantado pela penicilina em 1940s e 1950s (EPA, 2000b; Calvert, 2004).

Apesar da sua reputação, o arsénio teve pouca aplicação como gás de guerra. No entanto, era muito popular enquanto veneno entre as elites e aristocracia (Hamilton, 1995), uma vez que alguns compostos de arsénio praticamente não têm sabor e cheiro e podem ser administrados em pequenas doses, sendo, muitas vezes, fatais (Calvert, 2004).

2.3.1. Especificação do arsénio

O arsénio pode ser encontrado em quatro estados de valência: -3 (arsino), 0, +3 (arsenite, As[III]) e +5 (arseniato, As[V]), embora apenas os dois últimos sejam comuns (OMS, 2001a; Vaclavikova *et al.*, 2007). Em águas de origem superficial e subterrânea as espécies mais importantes são as formas inorgânicas tri- e pentavalente (Kinniburgh e Smedley, 2005).

Uma vez que o potencial de oxidação-redução em águas superficiais é alto e em águas subterrâneas é baixo, o As(V) prevalece em águas superficiais, enquanto que o As(III) é mais frequente em águas subterrâneas (Wee, 2003). Contudo, o pH também é um factor fundamental na especificação e mobilidade do arsénio na água (Vaclavikova *et al.*, 2007; Kartinen e Martin, 1995; Garelick *et al.*, 2005). Na Figura 2.8 encontra-se um diagrama com as espécies de arsénio de acordo com o pH e o potencial redox numa solução aquosa (Kinniburgh e Smedley, 2005).

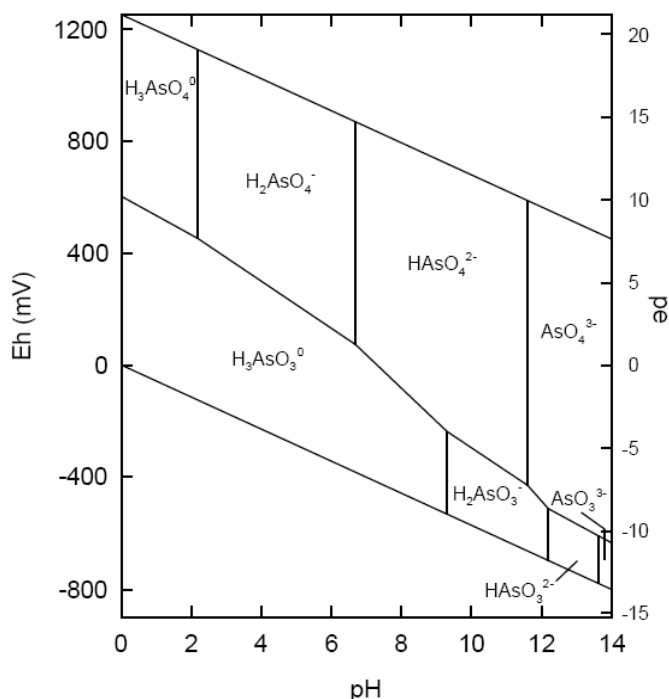


Figura 2.8 Diagrama Eh-pH das espécies de arsénio numa solução aquosa num sistema As–O₂–H₂O a 25° C e a uma pressão total de 1 bar (Kinniburgh e Smedley, 2005)

Sob condições oxidantes e a pH menor que 6,9, a forma H₂AsO₄⁻ é dominante, enquanto que a pH mais elevado a espécie HAsO₄²⁻ predomina. Por outro lado, sob condições redutoras e a pH inferior a 9,2, a forma que prevalece é H₃AsO₃⁰. Deste modo, o arsenito é mais móvel que o arseniato, uma vez que se encontra na sua forma neutra na maior parte dos ambientes naturais (pH <9), sendo muito menos adsorvido que a forma pentavalente (Korte e Fernando, 1991 *in* Wee, 2003).

No pH em que as águas de consumo normalmente se encontram (entre 6 e 9), o arsénio trivalente é sobretudo encontrado na forma H_3AsO_3^0 , que não está ionizada. Por outro lado, dentro do mesmo intervalo de pH, o arsénio pentavalente está principalmente presente sob a forma H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , sendo mais facilmente removido da água, comparativamente ao arsenito, por processos de remoção de iões (Jekel, 1994 *in* Garelick *et al.*, 2005; Kartinen e Martin, 1995).

As formas H_3AsO_4^0 e AsO_4^{3-} apenas estão presentes em condições extremamente ácidas ou básicas, respectivamente (Vaclavikova *et al.*, 2007; OMS, 2001a; Kinniburgh e Smedley, 2005).

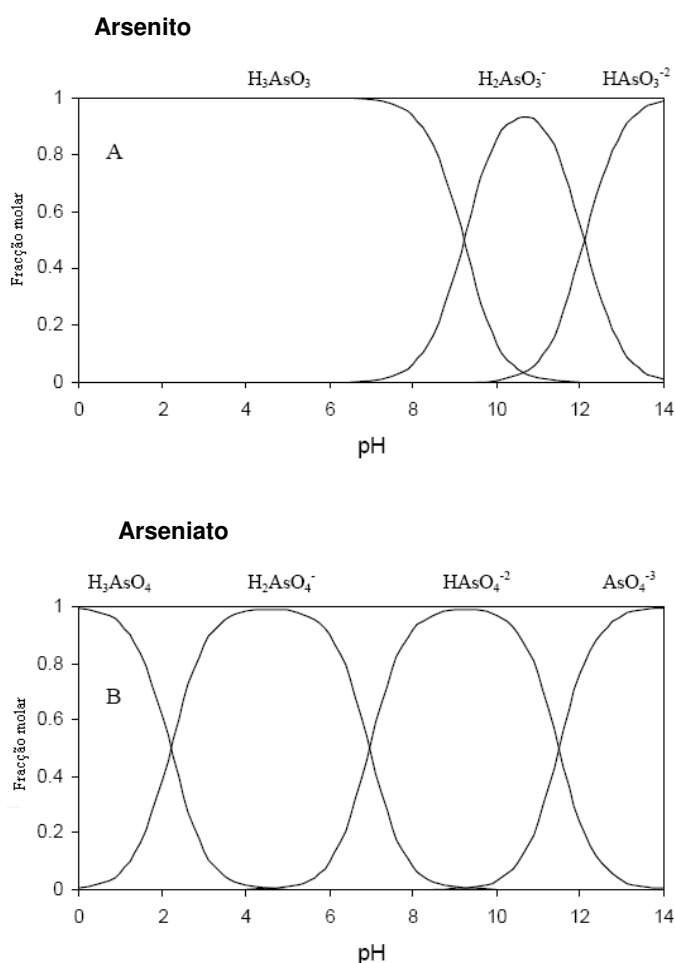
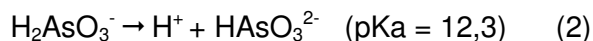
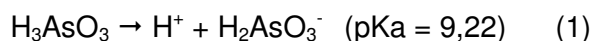
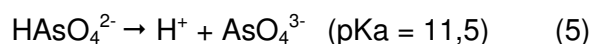
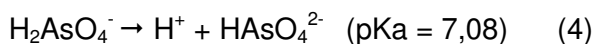
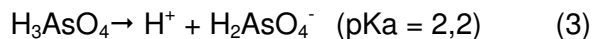


Figura 2.9 Espécies de arsenito e arseniato predominantes na água em função do pH
(adaptado de Wee, 2003)

Tal como se pode observar pela Figura 2.9, a distribuição das várias espécies de As(V) é altamente dependente do pH, ao contrário do As(III) (Garelick *et al.*, 2005). Em águas fortemente redutoras, o arsénio trivalente geralmente está presente sob a forma de ácido arsenioso, ionizando de acordo com as reacções (1) e (2) (Kartinen e Martin, 1995), onde o pKa corresponde ao pH em que 50% do composto se dissociou.



O arsénio pentavalente, normalmente, é encontrado na água como ácido arsénico e ioniza segundo as reacções (3) a (5) (Kartinen e Martin, 1995).



2.3.2. Arsénio, Um Problema Global

Até há alguns anos atrás, o valor máximo admitido de arsénio em águas de consumo, em Portugal, era de 50 µg As/L. Em 1993, a OMS recomendou o valor de 10 µg As/L, valor este que foi já adoptado pela maioria dos Estados Membros da União Europeia, após a Directiva-Quadro da Água impor que até ao final de 2003 todos os países da União Europeia deveriam seguir este valor. Contudo, alguns países ainda mantêm o limite anterior de 50 µg As/L, como é o caso do Bangladesh, Índia, China e Mongólia, entre outros países asiáticos, ou de 25 µg As/L como o Canadá.

Em Portugal, a autoridade competente para a qualidade de água para consumo humano, ao abrigo do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, é o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR). Neste sentido, o IRAR tem que se relacionar com todas as entidades gestoras de sistemas de abastecimento de água para consumo humano, elaborando relatórios anuais, realizados com base em dados fornecidos pelas próprias entidades gestoras, sobre a qualidade da água que distribuem.

As concentrações máximas de arsénio em águas para consumo humano, nacionais, encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Níveis máximos de arsénio admitidos na água para consumo humano

Normas nacionais revogadas e em vigor (µg/L)		Valor indicativo da OMS (µg/L)
DL 243/2001	DL 306/2007	10
VMR-VMA	VMR-VMA	
50	10	

Actualmente, a OMS recomenda mesmo que o ideal é as águas terem o valor mais baixo possível de arsénio, não só por haver alguma incerteza na relação entre a sua concentração

e os efeitos tóxicos, mas também por se saber que o arsénio é bioacumulável (OMS, 2001a; Abernathy, 2001).

A contaminação por arsénio em águas naturais é um problema à escala global. Os efeitos retardados da exposição ao arsénio, a falta de definições comuns, de dados fiáveis e de consciência local, assim como a falta de informação em áreas afectadas, são algumas das maiores dificuldades na determinação da extensão real do problema da contaminação por arsénio de águas de consumo (OMS, 2001b).

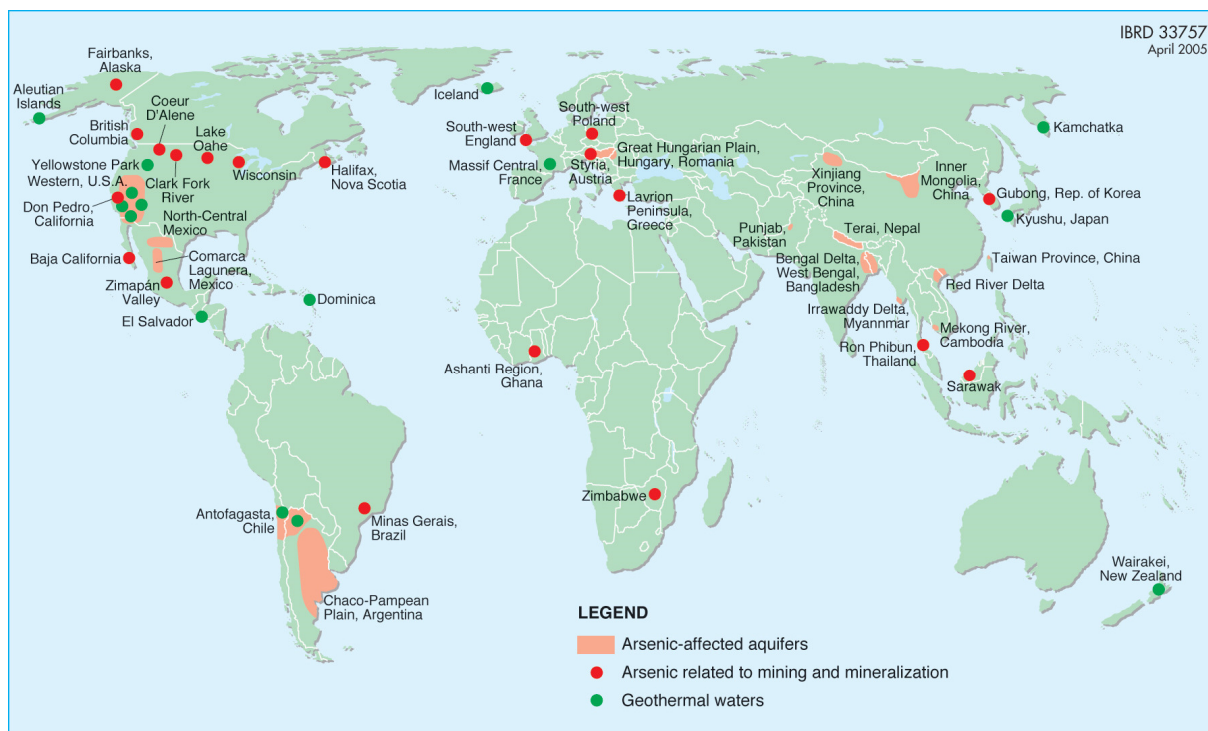


Figura 2.10 Incidentes com arsénio em águas subterrâneas, geotermiais e devido a actividades mineiras e mineralizações (Worldbank, 2005)

Na Figura 2.10 encontram-se assinalados vários países onde foram reportados incidentes com arsénio devido a actividades mineiras e mineralizações, arsénio em águas subterrâneas e geotermiais, dos quais, os casos mais problemáticos, por ordem decrescente, são o Bangladesh, a Bengala Ocidental (Índia), interior da Mongólia (China) e Taiwan (Chakraborti *et al.*, 2002; Jain *et al.*, 2000; Ng *et al.*, 2003). Na América do Sul ocorreram, também, episódios muito graves de contaminação por arsénio, que afectaram e ainda afectam um grande número de pessoas e áreas muito extensas, como na Argentina, Chile, Bolívia, Peru, Equador e México (Morgada *et al.*, 2008). Na Europa, os incidentes relacionados com arsénio em águas subterrâneas ocorreram em Espanha (Chakraborti *et al.*, 2002), Hungria e Roménia (Chakraborti *et al.*, 2002; Worldbank, 2005). O sudoeste de Inglaterra, o maciço central de França (águas geotermiais), a Áustria (Worldbank, 2005), o

sudoeste da Polónia e a Roménia (Chakraborti *et al.*, 2002; Worldbank, 2005) também registaram episódios graves de contaminação por arsénio em águas devido a actividades mineiras ou à litologia local.

Todos os anos, surgem novos casos de contaminação por arsénio, causados por fontes naturais ou antropogénicas, não só nos países já afectados, como é o caso da China e USA, mas também noutros países da Ásia como o Vietname, Cambodja, Myanmar e Paquistão (Chakraborti *et al.*, 2002; Mondal *et al.*, 2006) e América do Sul, como a Uruguai, Brasil, Nicarágua, Honduras e El Salvador (Morgada *et al.*, 2008).

Segundo Mandal e Suzuki (2002), uma vez que a exposição ao arsénio pode estar relacionada com fontes naturais, fontes industriais e, ou com os alimentos e bebidas, os episódios de arsénio estão normalmente agrupados em três categorias:

1. Contaminação por arsénio de águas subterrâneas naturais.
2. Contaminação por arsénio de fontes industriais.
3. Contaminação por arsénio em alimentos e bebidas.

Na Tabela 2.3 apresentam-se alguns episódios de contaminação por arsénio, a nível mundial.

Tabela 2.3 Episódios de contaminação por arsênio no mundo

País	Água subterrânea natural (mg/L)	Contaminação por arsênio devido a fontes industriais (mg/kg)	Contaminação por arsênio em alimentos e bebidas (mg/kg)	População em risco	Data	Referências
Taiwan	0,01 – 1,82			140 000	1961	Mandal e Suzuki, 2002
Chile	0,8			130 000	1959	(Hossain, 2006)
	0,9 – 1,04			437 000	1971	(Sancha e Castro, 2001 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003)
Bengala Ocidental	0,05 – 0,545			6 000 000	1978	Mandal e Suzuki, 2002
México	0,008 – 0,624			200 000	1963	Cebrian <i>et al.</i> , 1983 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
	0,01 – 4,10			400 000	1983	Sancha e Castro, 2001 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003
Córdoba, Argentina	0,1			10 000	1955	Mandal e Suzuki, 2002
Utah, EUA	0,18 – 0,21			250	1983	Southwick <i>et al.</i> , 1983 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Orégão, EUA	0,05 – 1,7			-	1962	Goldblatt <i>et al.</i> , 1983 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Califórnia, EUA	0,05 – 1,4			-	-	Goldsmith <i>et al.</i> , 1983 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Ontário, Canadá	0,10 – 0,41			-	-	Wyllie, 1937 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Nova Escócia, Canadá	>3,00			>50 Famílias	1976	Grantham e Jones, 1977 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Guizhou, China	100 – 10 000			20 000	1950s	An <i>et al.</i> , 1997 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003
Hungria	0,06 – 4,00			-	1941	Egyedi e Pataky, 1978; Nagy e Korom, 1983 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
	0,01 – 0,176			220 000	1974	Sancha e Castro, 2001 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003
Roménia	0,01 – 0,176			36 000	2001	Gurzau e Gurzau, 2001 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003
Nova Zelândia	8,5			-	1961	Ritchie, 1961 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Alasca, EUA	0,005 – 0,10			-	-	Mandal e Suzuki, 2002
China	0,220 – 2,00			2 000 000	1980s	Mandal e Suzuki, 2002
Japão	0,01 – 2,293			-	1994	Berg <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Vietname	0,001 – 3,05			Milhões	2001	Berg <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Ng <i>et al.</i> , 2003
Tailândia		0,05 – 5,00		14 085	1987	OMS, 2001a <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002

Tabela 2.3 Episódios de contaminação por arsênio no mundo (continuação)

País	Água subterrânea natural (mg/L)	Contaminação por arsênio devido a fontes industriais (mg/kg)	Contaminação por arsênio em alimentos e bebidas (mg/kg)	População em risco	Data	Referências
Filipinas		0,1		-	1993	Hironaka, 1995 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Japão		0,025 – 4,00		-	1960	
Calcutta Mitra, Índia		0,05 – 58,00		-	1969	Mandal e Suzuki, 2002
Madhya Pradesh, Índia		0,88		1 500 000	1999	Chakraborti <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Checoslováquia		900 – 1 500		-	-	Bencko e Symon, 1977 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Ontário, Canadá		20,00 – 82,00		-	1974	Mandal e Suzuki, 2002
Grécia		14,80 – 3 800		-	-	Sravrakis <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Gana		<0,002 – 0,175		-	-	Mandal e Suzuki, 2002
México		4,00 – 6,00		-	-	Gonzalez, 1963 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Escócia		0,52 – 0,64		7 000	1969	Lloyd, 1978 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Bulgária		0,75 – 1,50		32 000	1987	Nilsson <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Japão (molho de soja)			5,6 – 71,60 (mg/L)	-	-	Mandal e Suzuki, 2002
Japão (leite)			13,5 – 2,1	-	-	Kitamura <i>et al.</i> , 1955 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002
Inglaterra (vinho)			1,14 – 9,12	500	-	Mandal e Suzuki, 2002
Guizhou, China			100 – 9 600	3 000	1992	Mandal e Suzuki, 2002
Yunan, China			0,3 – 1,1	100 000	1993	Hotta, 1955 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002

Embora tenham sido reportados inúmeros episódios de envenenamento por arsénio, o caso mais difundido é o do Bangladesh, onde a contaminação é vastíssima, atingindo milhões de pessoas (Hossain, 2006; OMS, 2001a). A partir dos anos 1970s, foi promovido o consumo de água subterrânea, para combater doenças bacterianas, comumente ligadas a águas superficiais (OMS, 2001a; OMS, 2001b; Hussain e Bridge, 2006), desconhecendo-se que para evitar um problema, se iria encontrar outro de enormes proporções e consequências.

Ainda não há consenso sobre a causa precisa do problema de arsénio no Bangladesh (BGS e DPHE, 2001; Paul, 2004), embora tudo indique que o arsénio seja de origem natural, ainda que não esteja excluída a possibilidade de as práticas de agricultura modernas (extração de água de poços superficiais, irrigação e fertilização) terem influência nas concentrações de arsénio nas águas subterrâneas. Há, contudo, explicações mais tradicionais para as fontes e causas de contaminação por arsénio no Bangladesh. Muitos habitantes de zonas rurais não suspeitam que haja problemas com as águas de furos e poços, uma vez que esta não apresenta cheiro e, ou sabor. Mais, uma vez que membros da família apresentam sinais de envenenamento por arsénio, enquanto outros não, muitas pessoas atribuem este problema à vontade divina ou a superstições, chegando mesmo a acreditar que os poços surgem contaminados porque uma cobra foi esmagada durante a escavação do poço (Paul e De, 2000; Bhuyan e Uddin, 2001 *in* Paul, 2004).

A contaminação por arsénio pode ocorrer em diversos contextos geográficos e socioculturais. As implicações epidemiológicas totais da contaminação por arsénio estão, apenas, agora a surgir e é provável que, no futuro, mais casos relacionados com o arsénio sejam identificados (Kabir *et al.*, 2001). A adicionar a este facto, está a complexidade do abastecimento de água. A remoção de arsénio é, em geral, cara e fontes de água alternativas podem não estar disponíveis ou representar outros riscos para a saúde (Kabir *et al.*, 2001; OMS, 2001b).

2.3.3. O arsénio em Portugal

Com a adopção do limite máximo legal de 10 µg As/L, em águas de consumo, em detrimento do limite de 50 µg As/L, muitos locais em Portugal, em 2004, passaram a estar em incumprimento, embora em 2006 a situação tenha estabilizado quando comparada com o ano de 2005 (2,83% em 2005 contra 2,85% em 2006).

Os distritos de Évora, Barcelos, Vila Franca de Xira e Pombal, em 2006, apresentaram alguns valores acima dos 10 µg As/L, embora abaixo do anterior limite legal, 50 µg As/L. Destes distritos, o que apresentou maior número de análises em incumprimento foi Évora

(7,50%), seguindo-se Barcelos (5%), Vila Franca de Xira (2,86%), onde também não foram realizadas 2, 86% das análises de arsénio, e, por último, Pombal (1,75%) (RASARP 2006).

Em Portugal, nomeadamente nalgumas freguesias de Baião, no Porto, interrompeu-se o fornecimento de água em 2005, passando as populações a serem abastecidas, temporariamente, por autotanques, devido à presença de elevados níveis de arsénio na água de consumo, a variar entre os 11 e 100 $\mu\text{g/L}$. Também em Aguiar da Beira, como em Lezíria, em 2006, foram reportados por alguns órgãos de comunicação social níveis na ordem dos 110 $\mu\text{g As/L}$.



Figura 2.11 Índice de exposição das populações a água para consumo com mais de 10 $\mu\text{g As/L}$
(0 – não expostos; 1 – expostos a águas de consumo com mais de 10 $\mu\text{g/L}$)
(Figueira *et al.*, 2007)

Figueira *et al.* (2007) realizaram um estudo para avaliar o risco de exposição a arsénio em Portugal, tendo chegado à conclusão que é no nordeste e interior centro de Portugal onde há mais locais com valores de arsénio, nas águas de consumo, a ultrapassar o valor limite de 10 $\mu\text{g/L}$ (Figura 2.11), podendo este facto atribuir-se ao maior número de captações de água subterrânea e à litologia predominantemente granítica ou xistosa e às rochas quartzíticas (Matschullat, 2000 *in* Figueira *et al.*, 2007). No Norte de Portugal, o quartzo encontra-se, frequentemente, associado a minerais de enxofre. Estes minerais, que podem conter elevados níveis de arsénio, são facilmente lixiviados (Morgada *et al.*, 2008). A Figura

2.12 ilustra a distribuição geográfica das origens de água de consumo de acordo com o seu tipo, em Portugal continental.

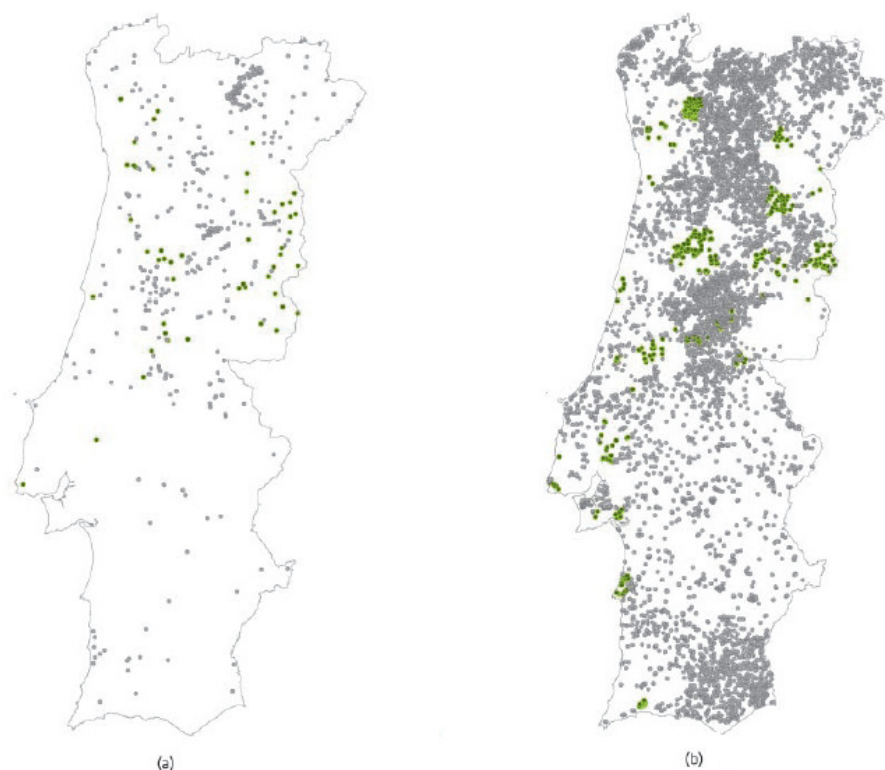


Figura 2.12 Distribuição geográfica das captações (a) superficiais e (b) captações subterrâneas para abastecimento público (INAG – INSAAR 2002 *in* RASARP 2006)

Há, inclusivamente, uma aldeia no distrito de Bragança, Vilares de Vilariça, conhecida como a terra dos dentes pretos, sintoma possivelmente devido ao consumo crónico de água contaminada por arsénio. Ainda no distrito de Bragança, nos concelhos de Alfândega da Fé e Vila Flor, no ano de 2004, foram registados valores muito superiores ao máximo legislado, a oscilar entre os 100 e 500 $\mu\text{g/L}$ (Fragoso, 2004). Nas localidades em causa, pensa-se que os elevados níveis de arsénio se devam ao facto de as captações para o abastecimento de água serem subterrâneas. Em muitos casos, os episódios de arsénio em Portugal em águas de consumo, tal como no resto do mundo, parecem estar relacionados com antigas actividades mineiras, como é o caso das minas da Freixeda no distrito de Bragança.

2.4. Fontes e ocorrência do arsénio no ambiente

De acordo com Mandal e Suzuki (2002) e Hossain (2006), “Muito antes das actividades humanas terem qualquer efeito no equilíbrio da natureza, o arsénio estava distribuído equitativamente por toda a crosta terrestre, solo, sedimentos, água, ar e organismos vivos.”

A quantidade de arsénio na crosta terrestre é de 1,5 a 3 mg/kg (Mandal e Suzuki, 2002), sendo o 20º elemento com maior abundância relativa (NAS, 1977 *in* OMS, 1981) e o décimo segundo elemento mais abundante no corpo humano (Mandal e Suzuki, 2002).

O arsénio está largamente distribuído num elevado número de minerais, sendo o principal constituinte de mais de 200 espécies minerais, das quais cerca de 60% são arseniatos, 20% sulfuretos e sais de enxofre e os restantes 20% incluem arsenietos, arsenitos e, ocasionalmente, óxidos e arsénio elementar (Onishi, 1969 *in* OMS, 2001a; Garelick *et al.*, 2005). Contudo, apenas alguns destes minerais são encontrados em quantidades significativas (Mandal e Suzuki, 2002).

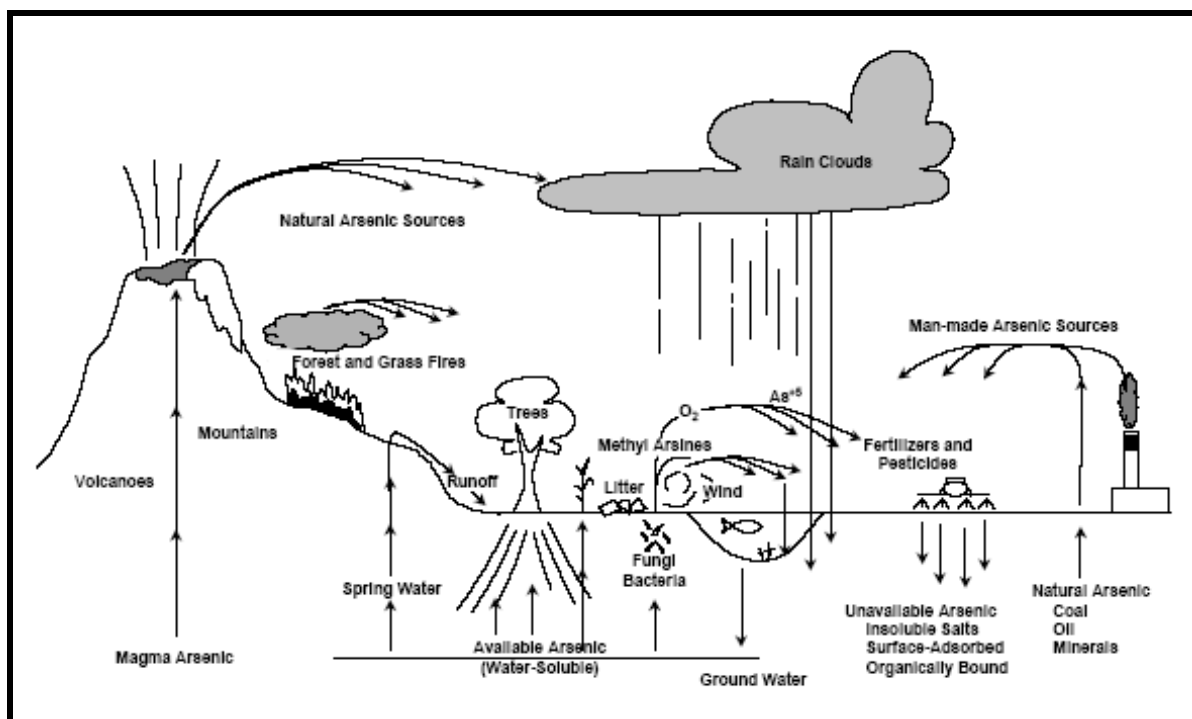


Figura 2.13 Ciclo do arsénio no ambiente (EPA, 2000b)

As fontes naturais primárias incluem os solos, sedimentos e rochas, a actividade geotérmica e a actividade vulcânica; as fontes antropogénicas mais significativas são a agricultura, a indústria e as actividades mineiras (EPA, 2000b; Garelick *et al.*, 2005). Na Figura 2.13 representa-se o ciclo do arsénio no ambiente.

Estima-se que, actualmente, a quantidade de arsénio libertada pela actividade humana seja aproximadamente o triplo da quantidade libertada naturalmente (Woolson *et al.*, 1983 *in* Mandal e Suzuki, 2002).

2.4.1. Fontes naturais

O arsénio, orgânico e inorgânico, é libertado para o meio ambiente naturalmente através da exposição aos elementos naturais de rochas e minerais onde está presente e da actividade vulcânica.

O mineral de arsénio mais comum é a arsenopirite, FeAsS, embora seja encontrado com frequência associado a outros tipos de depósitos minerais (Tabela 2.4), especialmente os que incluem a mineralização de sulfuretos (Boyle & Jonasson, 1973 *in* OMS, 2001a; Mandal e Suzuki, 2002), uma vez que as propriedades químicas do arsénio são muito próximas das características do enxofre (OMS, 2001a).

Tabela 2.4 Depósitos de arsénio no Mundo (OMS, 2001a)

Tipo de depósito	Minerais de Arsénio	Concentração média (mg As/kg)	Localização
Depósitos de cobre-zinco-chumbo e enargite	Enargite	1 000 (0,1%)	EUA, Argentina, Chile, Peru, México, Filipinas, Espanha, Jugoslávia, Rússia
Depósitos de pirite de cobre e arsénio	Arsenopirite, tenantite	40 000 (4%)	EUA, Suécia, Alemanha, Japão, França, Rússia
Depósitos de prata nativa e de arsenieto de níquel-cobalto	Esmaltina, domeiquite, saflorite, cobaltina, niquelina, loellingite, arsenopirite, ...	25 000 (2,5%)	Canadá, Noruega, Alemanha, República Checa/Eslóvaquia
Depósitos de ouro arsenical	Arsenopirite, loellingite	<5 000 (0,5%)	EUA, Brasil, Canadá, África do Sul, Austrália, Rússia
Depósitos de sulfuretos de arsénio e de sulfuretos de arsénio e ouro	Realgar, ouropigmento	2 000 (0,2%)	EUA, China
Depósitos de estanho arsenical	Arsenopirite	2 000 (0,2%)	EUA, Bolívia, Austrália, Indonésia, Malásia, África do Sul
Depósitos de quartzo arsenical, prata e de chumbo-zinco	Arsenopirite	6 000 (0,6%)	EUA, Canadá, ...

Os minerais que contêm maior percentagem de arsénio na sua composição são a arsenopirite (FeAsS), o realgar (AsS) e o ouropigmento, As₂S₃ (OMS, 1981; EPA, 2000b; Garelick *et al.*, 2005). Estes três minerais são compostos de arsénio trivalente, formados sob

condições sub-superficiais redutoras, que, quando expostos a condições superficiais, oxidam e formam compostos pentavalentes, como arseniato de ferro (Garelick *et al.*, 2005).

O arsênio pode ser libertado destes minérios para o solo (Yan-Chu, 1994 *in* EPA, 2000b), águas superficiais (Mok and Wai, 1998 *in* EPA, 2000), águas subterrâneas (Welch *et al.*, 1988 *in* EPA, 2000b) e atmosfera (ATSDR, 1998 *in* EPA, 2000b).

2.4.1.1. Rochas, solos e sedimentos

A maior parte do arsênio na natureza está presente nos solos, rochas e sedimentos (ATSDR, 1998 *in* EPA, 2000b), pelo que estas fontes são particularmente importantes nos níveis regionais de arsênio em águas subterrâneas e superficiais.

Os níveis de arsênio em rochas ígneas são, normalmente, baixos, havendo pouca diferença entre os diferentes tipos de rocha ígnea, variando entre <1 a 15 mg As/kg, com uma média de 2 mg As/kg (OMS, 2001a).

Em rochas sedimentares, a concentração de arsênio tende a ser ligeiramente superior à média terrestre, embora as concentrações de arsênio neste tipo de rochas esteja muito dependente dos minerais dominantes na sua constituição (OMS, 1981). Depósitos argilosos, geralmente, têm valores mais elevados de arsênio que rochas arenosas, reflectindo a proporção de sulfuretos, matéria orgânica e argilas na sua composição (OMS 1981; Kinniburgh and Smedley, 2005). Concentrações significativamente mais altas, até 900 mg As/kg, são encontradas em rochas sedimentares argilosas, incluindo xistos e ardósias, enquanto que em rochas sedimentares arenosas as concentrações estão mais próximas das rochas ígneas (<1 – 20 mg As/kg) (OMS, 1981). Entre as rochas ígneas, as que contêm maiores níveis de arsênio são os basaltos (EPA, 2000b).

As concentrações de arsênio em rochas metamórficas reflectem os níveis de arsênio das suas precursoras (rochas ígneas ou sedimentares), embora a média seja cerca de 5 mg/Kg ou mesmo inferior (Kinniburgh and Smedley, 2005).

De acordo com a OMS (2001a), as concentrações médias em solos naturais rondam os 5-10 mg/kg. Por outro lado, Walsh & Keeney e ATSDR (1975 *in* OMS, 1981) chegaram a valores na ordem dos 0,2 a 40 mg/kg em solos não contaminados.

A concentração de arsênio no solo depende da composição da rocha-mãe, embora outras fontes possam também contribuir (OMS, 2001a; EPA, 2000b). Solos não contaminados, habitualmente, contêm 1 – 40 mg As/kg, tendo os solos arenosos e derivados do granito

concentrações menores do que os solos orgânicos e aluviais (Kabata-Pendias *et al.*, 1984 *in* Mandal e Suzuki, 2002).

Solos e sedimentos na proximidade de depósitos geológicos ricos em arsénio, minas, centrais termoelétricas e fundições, ou áreas dedicadas à agricultura onde tenham sido usados, no passado, pesticidas contendo arsénio, podem ter níveis muito mais elevados de arsénio do que os apresentados na Tabela 2.4 para solos/sedimentos naturais (OMS, 1981; Kinniburgh and Smedley, 2005).

Tabela 2.5 Concentração de arsénio em solos, sedimentos ou depósitos superficiais de vários países

País	Tipo de solo/sedimento/depósito	Número de amostras	Amplitude (mg/kg)	Média (mg/kg)	Referências
Oeste da Bengala, Índia	Sedimento	2 235	10 – 196	-	(Chakraborti <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Bangladesh	Sedimento	10	9,0 – 28	22,1	(Nickson <i>et al.</i> , 2000 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Argentina	Todos os tipos	20	0,8 – 22	5	(Reichert e Trelles, 1921 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
China	Todos os tipos	4 095	0,01 – 626	11,2	(Wei <i>et al.</i> , 1991 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
França	Todos os tipos	-	0,1 – 5	2	(Bull, 1936 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Alemanha	Região de Berlim	2	2,5 – 4,6	3,5	(Lockemann, 1929 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Itália	Todos os tipos	20	1,8 – 60	20	(Zuccuri, 1913 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Japão	Todos os tipos	358	0,4 – 70	11	(Zuccuri, 1913 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
	Terrenos alagados	97	1,2 – 38,2	9	(Iimura, 1981 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
México	Todos os tipos	18	2 – 40	14	(Whetstone <i>et al.</i> , 1942 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Antofagasta, Chile	Superfície do solo	-	3 – 9	-	(OMS, 2001a)
	Solo mais profundo	-	-	>20	(OMS, 2001a)
África do Sul	-	2	3,2 – 3,7	3	(Copeman, 1945-1946 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Suíça	-	2	2 – 2,4	2,2	(Fellenberg, 1930 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
-	Lama de ETAR	-	2,4 – 39,6	9,8	(Zhu and Tabatabai, 1995 <i>in</i> OMS, 2001a)

Embora a origem dominante de arsénio nos solos seja geológica, outras devem ser consideradas como as indústrias locais, através de produtos de fundição e da queima de combustíveis fósseis e fontes relacionadas com a agricultura, nomeadamente pesticidas e fertilizantes fosfatados (OMS, 2001a). Ure & Berrow (1982 *in* OMS, 2001a) referiram concentrações de 366-732 mg/kg em solos cultivados, como resultado da longa aplicação de pesticidas com arsénio. A irrigação contínua dos campos com águas ricas em arsénio

pode também contribuir significativamente para o aumento da concentração de arsénio no solo.

Os níveis naturais de arsénio nos sedimentos são normalmente inferiores a 10 mg As/kg, em peso seco (Crecelius, 1974 *in* OMS, 1981) e varia consideravelmente em todo o mundo (Mandal e Suzuki, 2002). A OMS (2001a) refere que as concentrações de arsénio variam, geralmente, entre 3 e 10 mg/kg, de acordo com a textura e mineralogia dos sedimentos. Elevadas concentrações de arsénio normalmente são resultado da presença significativa de pirites ou óxidos de ferro (OMS, 2001a).

Segundo a BGS e DPHE (2001), a concentração de arsénio nos sedimentos no Bangladesh varia entre 0,4 e 10 mg/kg. AGRG (1978 *in* OMS, 1981) menciona que as concentrações em sedimentos de rios em Inglaterra e no País de Gales encontram-se entre 5 e 8 mg/kg.

Níveis elevados de arsénio podem também ocorrer no petróleo, sendo as concentrações muito variáveis. Davis & Associates (1971 *in* OMS, 1981) estimaram o conteúdo médio de arsénio em petróleo nos EUA em 1-10 mg/kg. Por outro lado, na antiga Checoslováquia, a concentração média de arsénio no petróleo, determinada por Cmarko (1963 *in* OMS, 1981), era muito mais elevada, da ordem de 1 500 mg As/kg.

2.4.1.2. Atmosfera

A actividade vulcânica parece ser a maior fonte natural de arsénio na atmosfera, embora os incêndios florestais também contribuam significativamente (ATSDR, 1998 *in* EPA, 2000b). Alguns estudos sugerem mesmo que as emissões naturais de arsénio para a atmosfera são um pouco superiores às emissões industriais (Tamaki and Frankenburger, 1992 *in* EPA, 2000b), enquanto que outros estudos indicam que as emissões antropogénicas superam largamente as emissões naturais (Pacyna *et al.*, 1995; Loebenstein, 1994 *in* EPA, 2000b).

No ar, o arsénio está presente, sobretudo, adsorvido à matéria particulada, estando, normalmente, nas formas inorgânicas de arsenito ou arseniato, excepto em áreas com intensa actividade industrial ou com actividade biológica, onde os compostos orgânicos são comuns (Davidson *et al.*, 1985 *in* Mandal e Suzuki, 2002; Garelick *et al.*, 2005), embora com concentrações habitualmente baixas (Johnson & Braman, 1975a; Attrep & Anirudahn, 1977 *in* OMS, 1981).

De acordo com a DG Environment (2000 *in* Mandal e Suzuki, 2002), valores típicos de arsénio, na Europa, variavam entre 0,2 e 1,5 ng/m³ em áreas rurais, 0,5 e 3 ng/m³ e não mais que 50 ng/m³ em zonas industrializadas, embora valores acima dos 1 µg/m³ tenham sido registados na proximidade de indústrias (Peirson, *et al.*, 1974; Johnson & Braman,

1975a; Walsh, *et al.*, 1977b; Beavington & Cawse, 1978; Brimblecombe, 1979 *in* OMS, 1981).

Pequenas quantidades de arsénio podem ser libertadas para a atmosfera a partir de centrais de produção de energia a petróleo e incineradores, uma vez que o petróleo e os resíduos muitas vezes contêm arsénio (Chou *et al.*, 2003; Kinniburgh and Smedley, 2005). O arsénio libertado nestas instalações e noutros processos de combustão está habitualmente ligado a partículas de muito pequena dimensão, podendo permanecer no ar por bastante tempo e viajar longas distâncias ou ser arrastados do ar pela chuva (Jain *et al.*, 2000).

2.4.1.3. Água

A presença de arsénio em águas naturais está relacionada com os respectivos processos de libertação de rochas e sedimentos (Robertson, 1989; Hering and Elimelech, 1995 *in* Jain *et al.*, 2000).

Normalmente, em massas de água naturais, a presença de arsénio é associada ao ambiente geoquímico, como depósitos vulcânicos, fontes geotermiais, resíduos de minas e aterros sanitários (Welch *et al.*, 1988; Korte and Fernando, 1991 *in* Jain *et al.*, 2000).

Várias formas de arsénio ocorrem em águas naturais, dependendo do potencial redox e do pH, sendo as duas formas inorgânicas mais comuns o arsénio trivalente (arsenite) e o arsénio pentavalente (arseniato) (A; Mandal e Suzuki, 2002; Hossain, 2006). As principais espécies orgânicas de arsénio, ácido metilarsónico e ácido dimetilarsínico, estão geralmente presentes em menor quantidade na água do que as formas inorgânicas (Braman & Foreback, 1973; Crecelius, 1974 *in* OMS, 1981). As espécies inorgânicas de arsénio dissolvido, em águas de consumo, são as vias mais significativas de exposição natural a este elemento (Hossain, 2006). Na Tabela 2.6 são apresentadas as concentrações de arsénio em diversos meios hídricos.

Tabela 2.6 Concentrações de arsênio em diferentes meios hídricos

Massa de água e localização	Concentração de arsênio (média ou intervalo de valores) (µg/L)	Referências
Rios		
Noruega	0,25 (<0,02 – 1,1)	(Lenvick <i>et al.</i> , 1978 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sudeste dos EUA	0,15 – 0,45	(Waslenchuk, 1979 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
EUA	2,1	(Sonderegger e Ohguchi, 1988 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Dordogne, França	0,7	(Seyler e Martin, 1990 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rio Po, Itália	1,3	(Pettine <i>et al.</i> , 1978 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rios europeus poluídos	4,5 – 45	(Seyler e Martin, 1990 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rio Danube, Baviera	3 (1 – 8)	(Quentin e Winkler, 1974 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Captação de Schelde, Bélgica	0,75 – 3,8 (até 30)	(Andrea e Andrea, 1989 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência de águas subterrâneas com elevados níveis de arsênio:	190 – 21 800	(Cáceres <i>et al.</i> , 1992 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Norte do Chile	400 – 450	(Sancha, 1999 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Córdoba, Argentina	7 - 114	(8Lerda e Prosperi, 1996 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência geotermal: Serra Nevada, EUA	0,20 – 264	(Benson e Spencer, 1983; McLaren e Kim, 1995; Robinson <i>et al.</i> , 1995; Nimick <i>et al.</i> , 1998 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Waikato, Nova Zelândia	32 (28 – 36)	
Rios Madison e Missouri, EUA	44 (19 – 67)	
Sob influência de minas	10 - 370	(Williams <i>et al.</i> , 1996 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Ron Phibun, Tailândia	218 (4,8 – 583)	
Ashanti, Gana	284 (<2 – 7 900)	(Smedley <i>et al.</i> , 1996 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Colômbia Britânica, Canadá	17,5 (<0,2 – 556)	(Azcue <i>et al.</i> , 1994 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Lagos		
Ontário, Canadá	0,7	(Azcue e Nriagu, 1995 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
França	0,73 – 9,2 (altos teores de ferro)	(Seyler e Martin, 1989 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Japão	0,38 – 1,9	(Baur e Onishi, 1969 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Suécia	0,06 – 1,2	(Reuther, 1992 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência geotermal: Oeste dos EUA	0,38 – 1 000	(Benson e Spencer, 1983 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência de minas: Noroeste do Canadá	270 (64 – 530)	(Bright <i>et al.</i> , 1996 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Ontário, Canadá	35 - 100	(Azcue e Nriagu, 1995 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)

Tabela 2.5 Concentrações de arsénio em diferentes meios hídricos (continuação)

Massa de água e localização	Concentração de arsénio (média ou intervalo de valores) (µg/L)	Referências
Estuários		
Oslofjord, Noruega	0,7 – 2,0	(Abdullah <i>et al.</i> , 1995 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Saanich Inlet, Colômbia Britânica	1,2 – 2,5	(Peterson e Carpenter, 1983 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Estuário Rhône, França	2,2 (1,1 – 3,8)	(Seyler e Martin, 1990 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Estuário Krka, Jugoslávia	0,13 – 1,8	(Seyler e Martin, 1991 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Aquíferos		
Províncias ricas em arsénio (ex.: Argentina, México, norte da China, Tailândia, Hungria, Oeste da Bengala)	10 – 5 000	(Kinniburgh and Smedley, 2005)
Águas contaminadas por minas	50 – 5 000	(Kinniburgh and Smedley, 2005)
Águas geotermiais	<10 – 50 000	(Baur e Onishi, 1969; White <i>et al.</i> , 1963; Ellis e Mahon, 1977 <i>in</i> Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência geotermal: Oeste dos EUA	48 000 (máximo)	(Dhar <i>et al.</i> , 1997 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Sob influência de sedimentos ricos em arsénio: Hanoi, Vietnam	159 (1 – 3 050)	(Berg <i>et al.</i> , 2001 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Oeste da Bengala	0,003 – 3 700	(Mandal <i>et al.</i> , 1976 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Poços: Lagunera, Norte do México	8 – 624	(Razo <i>et al.</i> , 1990 <i>in</i> Mandal e Suzuki, 2002)
Shanxi, China	0,03 – 1,41	(Yinlong, 2001)
Sudoeste da Finlândia	<980	(OMS, 2001a)

A concentração de arsénio em águas superficiais e subterrâneas é geralmente de 1 µg/L (OMS, 2001a), mas pode exceder 1 000 µg/L em áreas com explorações mineiras, sob influência geotermal ou onde os níveis de arsénio no solo sejam elevados (Chou *et al.*, 2003; OMS, 2001a). Concentrações elevadas de arsénio podem igualmente ser encontradas em águas subterrâneas (100 – 500 µg/L) em áreas com mineralizações de enxofre (Welch *et al.*, 1988; Foerdye *et al.*, 1995 *in* OMS, 2001a).

Qualquer fenómeno que altere as condições de oxidação-redução é fundamental para apurar os mecanismos responsáveis pelo excesso de arsénio em aquíferos. A presença de arsénio em águas subterrâneas depende de vários factores como a absorção-desorção, precipitação-dissolução, oxidação-redução, troca iónica, dimensão das partículas, quantidade de matéria orgânica, actividade biológica e características geológicas, geoquímicas e hidrológicas do aquífero (Robertson, 1989; Bhattacharya *et al.*, 1995a *in* Jain

et al., 2000). O fluxo de água no aquífero é, também, fundamental, uma vez que este é o mecanismo natural para escoar o arsénio libertado (BGS e DPHE, 2001).

2.4.1.4. Biota

O arsénio é um elemento cumulativo nos tecidos vivos vegetais ou animais. Uma vez ingerido, por qualquer organismo, praticamente não é eliminado (OMS, 2001a; Hossain, 2006).

A quantidade de arsénio numa planta depende sobretudo da quantidade a que foi exposta (Mandal e Suzuki, 2002), embora a absorção dos iões arseniato no solo por compostos de ferro e alumínio restrinja grandemente a disponibilidade do arsénio para as plantas (Walsh *et al.*, 1977a *in* OMS, 1981). Andersson & Nilsson (1972 *in* OMS, 1981) referiram que o arsénio presente em solos tratados com lamas de esgoto era altamente disponível para as plantas, embora poucas amostras tenham sido analisadas.

Habitualmente, as maiores concentrações de arsénio, numa planta, encontram-se nas raízes e nas folhas mais velhas (OMS, 1981; Hossain, 2006). Estudos sugerem que áreas de cultivo regadas com água contaminada com arsénio levam à respectiva absorção parcial, e consequente contaminação, pelas plantas, como é o caso do arroz, planta da mostarda e grãos no Bangladesh (Uddin, 1998 *in* Hossain, 2006).

A probabilidade de um animal sofrer de envenenamento por consumir plantas que absorveram arsénio do solo é muito pequena, uma vez que as plantas sofrem danos antes de se atingirem concentrações tóxicas para animais (Hossain, 2006).

Em organismos de água doce e biota terrestre, os níveis de arsénio são, habitualmente, menores que 1 mg/kg (em peso fresco) (Bowen, 1966 *in* Mandal e Suzuki, 2002; Kinniburgh and Smedley, 2005). Contudo, em áreas com actividade geotérmica significativa ou em locais próximos de fontes antropogénicas de arsénio, as concentrações podem ser superiores (Kinniburgh and Smedley, 2005). Entre animais marinhos, o arsénio pode atingir valores de 0,005 até 0,3 mg/kg nalguns moluscos e crustáceos (Bowen, 1966 *in* Mandal e Suzuki, 2002).

2.4.2. Produção industrial e usos do arsénio

A partir de fontes antropogénicas, o arsénio é libertado para ambientes terrestres e aquáticos e para a atmosfera. O impacto dos níveis de arsénio nestes meios depende do nível de actividade humana, da distância às fontes de poluição e da dispersão e destino do arsénio que é libertado (EPA, 2000b).

Os maiores produtores de arsénio são a China, a Rússia, França, México, Alemanha, Peru, Namíbia, Suécia e Estados Unidos da América, sendo que estes países detêm cerca de 90% da produção mundial (Nelson, 1977 e U.S. Department of the Interior Bureau of Mines, 1973 *in* Mandal e Suzuki, 2002; OMS, 1981; Edelstein, 1997). Na Tabela 2.7 apresenta-se uma síntese de usos dos compostos de arsénio.

Tabela 2.7 Síntese de usos dos compostos de arsénio (Azcue e Nriagu, 1994 *in* EPA, 2000b)

Sector	Usos
Madeira	Produtos para conservação de madeira
Agricultura	Pesticidas, insecticidas, fungicidas, desfoliante, agentes de descasca de árvores, esterilizantes do solo
Agro-pecuária e avicultura	Aditivos alimentares, agentes de prevenção de doenças, anti-parasitas, algicidas
Medicina	Drogas anti-sifilíticas, quimioterapia, tratamento da tripanossomíase, amebíase e doença do sono
Indústria	Vidro, electrofotografia, catalisadores, pirotecnia, tinta anti-incrustante, corantes e sabões, cerâmica, substâncias farmacêuticas, ligas (soldas automóveis e radiadores), placas de baterias, células solares, dispositivos optoelectrónica, aplicações semicondutoras, díodos emissores de luz em relógios digitais

Durante os anos 1970s, cerca de 80% do consumo de arsénio era para a agricultura e florestas, na preparação de pesticidas, desfoliantes e agentes esterilizantes do solo; quantidades muito menores eram então usadas na indústria do vidro e cerâmica, madeiras e como aditivo em alimentos e medicamentos para animais e humanos (OMS, 1981; e Nriagu, 1994 *in* EPA, 2000b). Em 1983, os pesticidas arsenicais eram mesmo uma das maiores classes de agentes biocontroladores nos EUA (Woolson, 1983 *in* OMS, 2001a).

Em 1990 estimava-se que o uso de arsénio nos EUA fosse de 70% para produtos para conservação de madeiras, 22% em químicos para a agricultura, 4% na indústria do vidro, 2% em ligas não-metálicas e 2% noutros usos, incluindo semicondutores (OMS, 2001a; EPA, 2000b) e detergentes e fertilizantes (OMS, 2001a). Actualmente, cerca de 90% de todo o arsénio produzido é usado como conservante para madeiras, embora compostos orgânicos de arsénio ainda sejam usados na agricultura como pesticida, sobretudo no cultivo e tratamento de algodão (Chou *et al.*, 2003; EPA, 2000b), como aditivos alimentares nas rações de gado e anti-parasitas (Azcue e Nriagu, 1994 *in* EPA, 2000b).

O ácido dimetilarsínico foi usado como arboricida, tendo sido o chamado Agente Azul usado no Vietname como um desfoliante para fins militares (OMS, 1981). Alguns compostos de arsénio, como o ácido arsinílico, são ainda usados como aditivos para carne de aves domésticas e suínos e para combater certas doenças dos galináceos (OMS, 1981; EPA, 2000b). Da mesma forma, o composto orgânico de arsénio, melarsoprol, continua a ser usado no tratamento da tripanossomíase (EPA, 2000b). O trióxido de arsénio (III), cuja aplicação está a ser estudada no tratamento da leucemia promielocítica aguda (EPA, 2000b), é o principal químico básico da indústria de arsénio, sendo emitido como um co-produto em processos de fundição de minérios e recuperado das cinzas resultantes num estado de pureza razoável (OMS, 1981). Pequenas quantidades de compostos de arsénio ainda continuam a ser usadas nalguns países como medicamentos (EPA, 2000b; OMS, 2001a).

2.4.2.1. Fontes da poluição ambiental

De acordo com a OMS (1981 e 2001a), a combustão de petróleo e a fundição de metais são as principais fontes de arsénio na atmosfera, solo e água. A queima de madeira tratada com conservantes contendo arsénio, pode resultar, também, na libertação de compostos de arsénio para a atmosfera (OMS, 1981).

Um estudo muito completo sobre o arsénio foi realizado nos arredores de uma fundição de cobre próxima de Tacoma, USA (Crecelius, 1974 *in* OMS, 1981), tendo constatado que os segmentos datados do interior de sedimentos mostravam que o aumento de arsénio na área começou com a operação de fundição. Menos de 30% do arsénio a entrar nos cursos de água vizinhos acumulava-se nos sedimentos. Os restantes 70%, provavelmente, encontravam-se dissolvidos, sendo arrastados do local. Concentrações estimadas de arsénio foram encontradas na água em locais a cerca de 2-4 km da fundição. Análises ao ar, chuva e neve, indicaram elevados níveis de arsénio em Tacoma, na área de Washington, provavelmente devidos à fundição. Níveis próximos de 380 mg As/kg em peso seco foram encontrados à superfície dos solos na proximidade da instalação.

Um padrão semelhante foi observado num estudo sobre a distribuição de arsénio de uma fundição de cobre na Suécia (Lindau, 1977 *in* OMS, 1981). As concentrações de arsénio no ar a alguns quilómetros da fundição eram mais altas que o normal, assim como os níveis de arsénio no solo, musgos e massas de água naturais na proximidade.

Há indícios que a aplicação de conservantes à base de arsénio na madeira pode levar à libertação deste elemento para o solo (EPA, 1997a *in* EPA, 2000b), assim como a aplicação

de pesticidas na agricultura em larga escala levou à contaminação de grandes áreas de cultivo e massas de água adjacentes (EPA, 2000b).

O uso de energia geotérmica pode resultar numa contaminação severa por arsénio. Crecelius, *et al.* (1976 *in* OMS, 1981) referiram que o nível natural de arsénio de 0,002 mg/litro tinha aumentado cerca de 1 000 vezes num reservatório de água, onde parte de uma descarga de uma central geotérmica mexicana foi libertada. As emissões de arsénio para o ambiente da central perfizeram um total de 60 kg/dia. Em El Salvador, água de um reservatório próxima de uma central geotérmica continha níveis de 8,9 mg As/litro (Jernelöv *et al.*, 1976 *in* OMS, 1981).

Elevadas concentrações de arsénio podem também ocorrer em áreas próximas de actividades mineiras, mesmo que já não estejam em funcionamento, uma vez que as águas de drenagem das minas e dos resíduos provenientes destas, são tipicamente ácidos, podendo conter níveis de arsénio dissolvido até 48 000 µg/L (Welch *et al.*, 1988 *in* EPA, 2000b).

Os aditivos alimentares das rações animais sofrem pouca ou nenhuma transformação no organismo antes de serem excretados (NAS, 1977; Moody e Williams, 1964; Aschbacher e Feil, 1991 *in* EPA, 2000b), podendo as concentrações de arsénio nos resíduos dos animais variar de 4 a 40 mg/kg (Isaac *et al.*, 1978 *in* EPA, 2000b). O uso destes resíduos em campos de cultivo como fertilizantes pode levar ao aumento dos níveis de arsénio no solo (EPA, 2000b). Do mesmo modo, a aplicação de lamas de ETAR na agricultura pode contribuir para o aumento da concentração de arsénio no solo. De acordo com a OMS (2001a), os níveis de arsénio em lamas de esgoto reflectem a industrialização da área servida pelo sistema sanitário local.

As práticas passadas de deposição de resíduos a céu aberto, sem proteger os solos e os cursos de água, tiveram igualmente impacto nas concentrações de arsénio nas águas subterrâneas e superficiais na proximidade dos locais de despejo dos resíduos (EPA, 2000b).

Os cemitérios podem, também, ser fontes pontuais de arsénio nas águas subterrâneas, uma vez que o arsénio fazia parte da composição do líquido para embalsamar pessoas (EPA, 2000b).

De acordo com a Recomendação IRAR n.º 04/2005, o arsénio pode ainda ser introduzido nas águas de consumo pelos próprios reagentes usados nas ETA, na forma de impurezas. Na Tabela 2.8 é apresentada a contribuição máxima, em arsénio, dos vários reagentes utilizados.

Tabela 2.8 Valores indicativos de arsênio que podem ser introduzidos na água através dos reagentes usados em ETA (Recomendação IRAR n.º04/2005)

Reagente	Dosagem (mg/L)	Máxima contribuição em arsênio (µg/L)
Hidróxido de sódio	8,0 – 12,5	0,0156 – 0,024
Ácido sulfúrico	20	0,0002
Sulfato de alumínio	10 – 80	0,00385 – 0,0308
Permanganato de potássio	0,30 – 0,35	0,0014 – 0,00168
Cloreto férrico	7	0,037
Polímero	2,0 – 4,0	0,001 – 0,004
Cloro	1,2 – 2,8	0,000
Hipoclorito de sódio	1,2	0,00096
Meta fosfato	1,5 – 1,7	0,0030 – 0,0034
Ácido fluorsilícico	1,0	0,245

2.5. Implicações para a saúde humana da presença de arsênio nas águas de consumo

Há muito que o arsênio é conhecido devido à sua toxicidade aguda e crónica. Os primeiros indícios surgiram na sequência dos usos medicinais do arsênio para tratar diversas doenças (OMS, 2001a).

Dado que o arsênio é omnipresente na natureza, a exposição humana a este elemento é inevitável. A exposição pode ocorrer através das três vias principais: inalação do ar, ingestão de alimentos e água e através da absorção pela pele (Abernathy, 2001), embora o consumo de água e alimentos seja a maior fonte de exposição a arsênio (EPA, 2001). Dependendo da biodisponibilidade, o solo pode ser uma fonte significativa de arsênio para as crianças, sobretudo em áreas próximas de indústrias e resíduos (Abernathy, 2001).

A toxicidade dos compostos de arsênio depende do seu estado de valência (-3, 0, +3 ou +5), do tempo de exposição e do composto ser orgânico ou inorgânico, sendo que os efeitos são cumulativos (Nave, 2006; EPA, 2001; Mendes e Oliveira, 2004), embora os efeitos do arsênio orgânico ainda não estejam totalmente esclarecidos (EPA, 2000b; EPA, 2000a). Em geral, os derivados inorgânicos do arsênio são mais tóxicos do que as formas inorgânicas (EPA, 2001; OMS, 2001a; Mandal e Suzuki, 2002). Contudo, testes *in vitro* recentes indicam que a forma orgânica trivalente, ácido monometilarsónico, é ainda mais tóxica que as espécies tri- e pentavalente de arsênio inorgânico (EPA, 2000b).

Os sintomas e sinais que o arsênio causa parecem variar entre indivíduos, populações e áreas geográficas (OMS, 2001b). Factores nutricionais (Ahamed *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 1986 in Abernathy, 2001; Mandal e Suzuki, 2002), de higiene (OMS, 2001b; Mandal e

Suzuki, 2002), diferenças constitucionais normais, como idade, sexo e etnia, exposição sinérgica a outros contaminantes (Abernathy, 2001; EPA, 2000a), limitações constitucionais, como malformações genéticas e escolhas pessoais, como fumar e uso de outras drogas (EPA, 2000a), assim como a dose e duração de exposição, condicionam os efeitos do arsénio na nossa saúde. Este facto complica a avaliação das consequências do arsénio na saúde humana, não havendo uma definição universal de doença causada pelo arsénio (OMS, 2001b).

O sistema cardiovascular dá indicações dos efeitos da toxicidade do arsénio, nomeadamente através da hemólise (OMS, 2001a), anomalias cardiovasculares, doença de Raynaud, arritmias cardíacas, estreitamento e oclusão dos vasos sanguíneos, despolarização e /ou enfarte do miocárdio, gangrena e gangrena de pele negra (doença limitada geograficamente a Taiwan, China) (Mandal e Suzuki, 2002; Mahata *et al.*, 2003; OMS, 2001a; EPA, 2000a), podendo levar inclusivamente à amputação dos membros afectados (Mandal e Suzuki, 2002), entorpecimento e arrefecimento das extremidades do corpo, caludicação intermitente, amputação espontânea e doença isquémica do coração (NRC, 1999 *in* EPA, 2000a).

Vários estudos encontraram também uma relação significativa entre a exposição prolongada a baixos níveis de arsénio e o risco de hipertensão induzida (Chen *et al.*, 1995; Rahman *et al.*, 1999a,b; Zierold *et al.*, 2004 *in* Chen *et al.*, 2007; Mandal e Suzuki, 2002; Abernathy, 2001; OMS, 2001a).

Ao nível gastrointestinal, a ingestão crónica de pequenas doses de arsénio pode causar esofagites ligeiras, gastrites ou colites (Nagui *et al.*, 1994 *in* Mandal e Suzuki, 2002), anorexia, absorção deficiente e perda de peso (Goebel *et al.*, 1990 *in* Mandal e Suzuki, 2002). Efeitos agudos característicos da ingestão de arsénio são diarreias, vómitos e mal-estar (EPA, 2000a; OMS, 2001a).

O sistema hematopoiético é, também, afectado por exposições ao arsénio, seja por períodos curtos ou longos, levando a anemias (Mandal e Suzuki, 2002; Mazumder *et al.*, 2001 *in* Mahata *et al.*, 2003; NRC, 1999 *in* EPA, 2000a), leucopenia, trombocitopenia, reticulocitose e hiperplasia eritróide (NRC, 1999 *in* EPA, 2000a) e, para doses elevadas de arsénio, depressão da medula óssea (Mandal e Suzuki, 2002; OMS, 2001a).

A exposição crónica a arsénio pode induzir alterações hepáticas que incluem cirroses (Tsai *et al.*, 1999 *in* EPA, 2000a; Mandal e Suzuki, 2002), hipertensão portal sem cirrose (Mandal e Suzuki, 2002; EPA, 2000a), degeneração dos tecidos gordos, neoplasia hepática primária (Mandal e Suzuki, 2002) e aumento do volume do fígado (EPA, 2000a).

Os rins são a via mais importante de excreção de arsénio, assim como um local fundamental na conversão de arsénio pentavalente (OMS, 2001a; Mandal e Suzuki, 2002; Abernathy,

2001). Tal como o fígado, os rins têm tendência a acumular arsénio inorgânico em exposições crónicas (Mandal e Suzuki, 2002). De acordo com Lewis *et al.*, (1998b *in* Abernathy, 2001), os rins parecem ser um dos órgãos mais afectados em doenças não cancerígenas, enquanto que Mandal e Suzuki (2002) refiram que, em humanos, os rins pareçam ser menos sensíveis ao arsénio do que outros órgãos.

Os danos nos rins, causados por arsénio, incluem hematúrias e proteanúrias (Clarkson, 1991 *in* Mandal e Suzuki, 2002), oligúria (Mandal e Suzuki, 2002; Nave, 2006), choque e desidratação, podendo, inclusive, levar a falha renal (Giberson *et al.*, 1976 *in* Mandal e Suzuki, 2002), necrose cortical (Gerhardt *et al.*, 1978 *in* Mandal, 2002) e cancro (Hopenhayn-Rich *et al.*, 1998 *in* Mandal e Suzuki, 2002; OMS, 2001a).

Os efeitos cutâneos da ingestão de arsénio foram estudados mais intensivamente em Taiwan, América do Sul, Índia, México e EUA (Abernathy, 2001). A exposição crónica a arsénio, seja por inalação ou absorção pela pele, mas sobretudo pela ingestão (Abernathy, 2001; Mandal e Suzuki, 2002), causa diversos sinais distintivos na pele da toxicidade do arsénio (Borgono e Greiber, 1972 *in* Jain *et al.*, 2000; Chakraborti *et al.*, 2002). Nomeadamente, diminuição da espessura da pele (EPA, 2001), melanose difusa e localizada, queratoses, hiperqueratoses, doença de Bowen e outros tipos de cancro da pele (Mandal e Suzuki, 2002; Ahamed *et al.*, 2006; Chakraborti *et al.*, 2002; OMS, 2001a).

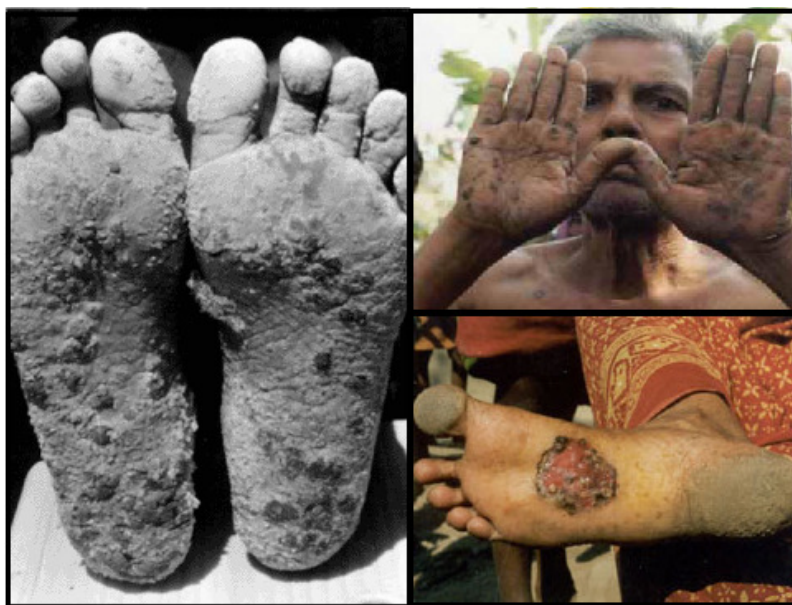


Figura 2.14 Lesões na pele devido à ingestão de água contaminada por arsénio no Bangladesh (OMS, 2001b; Worldbank, 2005).

Hipopigmentação ou hiperpigmentação da pele podem também surgir (Abernathy, 2001; Mandal e Suzuki, 2002; OMS, 2001a; Mazumder *et al.*, 2001 *in* Mahata *et al.*, 2003; EPA,

2000a). A prevalência de lesões na pele causadas por ingestão de arsénio parecem aumentar com a idade (Cebrian *et al.*, 1983; Tondel *et al.*, 1999 in Abernathy, 2001).

A exposição ocupacional a arsénio, por outros meios que não a ingestão, pode estar também relacionada com efeitos cutâneos, como demonstram os estudos de Gonçalo *et al.* (1980) e de Barbaud *et al.* (1995 in Abernathy, 2001), onde trabalhadores da indústria do vidro apresentavam, além de uma maior mortalidade ligada a cancros da pele, pústulas, erupção morbiliforme e foliculites, localizadas principalmente em áreas do corpo expostas ou húmidas (Abernathy, 2001). A Figura 2.14 mostra algumas lesões na pele devido à ingestão de água contaminada por arsénio no Bangladesh.

Vários estudos indicam que a ingestão de arsénio inorgânico pode resultar em danos no sistema neurológico (Mandal e Suzuki, 2002; Ahamed *et al.*, 2006; Abernathy, 2001; OMS, 2001a), embora haja dados contraditórios. Exposições agudas elevadas, como 1 mg As/kg por dia, podem levar a encefalopatias (Grantham *et al.*, 1977 in Mandal e Suzuki, 2002; OMS, 2001a) e convulsões epilépticas (OMS, 2001a). Exposições intermédias e crónicas, de 0,05 a 0,5 mg As/kg por dia, podem causar neuropatias periféricas simétricas e neuropatias periféricas sensoriais e motoras (Morton *et al.*, 1989; Base *et al.*, 1996 in Mandal e Suzuki, 2002; Rahman *et al.*, 2001 in Chakraborti *et al.*, 2002; NRC, 1999 in EPA, 2000a; Abernathy, 2001) e anomalias electrofisiológicas, como diminuição da velocidade de transmissão dos nervos (Abernathy, 2001).

Adicionalmente, alguns estudos apontam no sentido da ingestão orgânica de arsénio poder causar anomalias no desenvolvimento e reprodução humanos (Mandal e Suzuki, 2002; Abernathy, 2001), embora os efeitos reprodutivos do arsénio ainda não estejam totalmente esclarecidos (Abernathy, 2001). Há mais de meio século que é sabido que o arsénio inorgânico atravessa facilmente a placenta e afecta o desenvolvimento fetal (Squibb and Fowler, 1983 in Mandal e Suzuki, 2002). Outros estudos indicam que a ingestão de águas contaminadas por arsénio (Ahamed *et al.*, 2006; Mandal e Suzuki, 2002) ou a vivência na proximidade de indústrias de fundição (Nordstrom *et al.*, 1979 in Mandal e Suzuki, 2002; Abernathy, 2001) levam a um aumento no número malformações congénitas e partos prematuros, pré-eclampsia, doença cardíaca congénita, nascimentos com baixo peso e abortos espontâneos (Abernathy, 2001; NRC, 1999 in EPA, 2000a; OMS, 2001a), assim como o aumento da mortalidade fetal, neonetal e pós-natal (Abernathy, 2001).

Os efeitos do arsénio no sistema imunitário ainda não são completamente compreendidos (Mandal e Suzuki, 2002), contudo Mahata *et al.* (2003) referiram danos citogenéticos em linfócitos devido à ingestão de água contaminada e NRC (1999 in EPA, 2000a) mencionou a debilitação do sistema imunitário. É também conhecido que alguns compostos de arsénio inibem mais de 200 enzimas humanas (Abernathy *et al.*, 1999 in Mandal e Suzuki, 2002) e interferem com vários catiões essenciais (EPA, 2000a).

A diabetes *Mellitus* tem sido ligada ao consumo de água contaminada com arsénio (Mandal e Suzuki, 2002; Tseng *et al.*, 2002; OMS, 2001a; Abernathy, 2001; NRC, 1999 *in* EPA, 2000a; EPA, 2001). Estudos em áreas com elevada exposição ao arsénio, em Taiwan (Lai *et al.*, 1994; Tsai *et al.*, 1999; Tseng *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2003 *in* Chen *et al.*, 2007) e no Bangladesh (Rahman *et al.*, 1998 *in* Abernathy, 2001), encontraram um aumento significativo da morbilidade e mortalidade associadas à diabetes *Mellitus*.

Embora alguns estudos sejam contraditórios, há evidências que o arsénio pode provocar mutações em vários tipos de células (Abernathy, 2001; Mahata *et al.*, 2003; OMS, 2001a). Algumas destas alterações podem causar danos no genoma transmissíveis às gerações seguintes e, ou causar cancro (Hoffman, 1991; Goyer, 1991; Cantellano *et al.*, 1964 *in* Mandal e Suzuki, 2002). A comparação entre a frequência de aberrações cromossómicas induzidas pelas formas tri- e pentavalentes de arsénio indicam que as espécies trivalentes são muito mais genotóxicas (Barrett *et al.*, 1989 *in* Mandal e Suzuki, 2002).

Há mais de 100 anos, foi também observado que pacientes que foram sujeitos a tratamentos com medicamentos contendo arsénio, tinham uma muito maior incidência de carcinomas na pele (Mandal e Suzuki, 2002), sobretudo carcinoma espinocelular e carcinoma basal. As indicações mais antigas que a exposição a arsénio e cancro estão relacionados, datam do fim dos anos 1930s (Abernathy, 2001) e, desde então, esta relação tem sido estudada (Tabela 2.9). A EPA classificou o arsénio como um carcinogénico de classe A, “baseado em evidências suficientes de dados humanos” (EPA, 2000a).

Tabela 2.9 Relação entre os níveis de arsénio em águas de consumo e o risco de cancro (NAS, 1999 *in* Mandal *et al.*, 2006)

Nível de arsénio em água de consumo (µg As/L)	Risco de cancro aproximado (assumindo um consumo de 2 L de água por dia)
0,5	1 em 10 000
1	1 em 5 000
3	1 em 1667
4	1 em 1250
5	1 em 1000
10	1 em 500
20	1 em 250
25	1 em 200
50	1 em 100

Inúmeros estudos, por todo o mundo, indicam que a exposição ao arsénio pode originar cancro noutros órgãos, dependendo da via de exposição. Nomeadamente pulmões, rins, fígado e bexiga (Mandal e Suzuki, 2002; Abernathy, 2001; OMS, 2001a), aparelho reprodutor (Chakraborti *et al.*, 2002) e próstata (Chen *et al.*, 1990 *in* Abernathy, 2001), laringe e intestino (Tsai *et al.*, 1999 *in* EPA, 2000a), cavidade bucal (Enterline *et al.*, 1995 *in*

Abernathy, 2001), estômago, cólon, nariz, ossos, assim como linfomas e leucemias (Chen *et al.*, 1996; Chen e Wang, 1990 *in* Abernathy, 2001). O aumento do risco de cancro dos pulmões e bexiga e de lesões na pele foi associado à ingestão de água com concentrações inferiores a 50 µg/L de arsénio (OMS, 2001a). Há estudos que indicam que alterações genéticas induzidas por arsénio podem, inclusive, tornar tumores na bexiga mais agressivos (Orellana, 2003).

Contudo, a relação entre a ingestão de arsénio e o cancro noutros órgãos, além da bexiga, pele, pulmões e rins, ainda não foram suficientemente estudados noutros locais além de Taiwan (Abernathy, 2001) e os estudos já existentes são, em muitos casos, contraditórios.

3. Processos de remoção de arsénio de águas de consumo

3.1. Considerações gerais

A presença de arsénio em águas de consumo, mesmo em concentrações baixas, representa uma ameaça para a saúde humana. Em áreas onde as águas contêm elevados níveis de arsénio há duas grandes opções: encontrar uma nova origem de água segura (mitigação) ou remover o arsénio da água contaminada (remediação) (Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001). Quando não é possível recorrer a uma origem de água alternativa, seja pela sua inexistência ou por ser economicamente inviável, a opção é remover o arsénio da forma mais eficaz e inócua possível.

Mais recentemente tem sido prestada mais atenção à remoção de arsénio no tratamento de águas devido à redução do valor paramétrico de 50 µg As/L para 10 µg As/L. Deste modo, é esperado que muitas ETA precisem de técnicas de tratamento adicionais ou alterem os processos já existentes para cumprirem o novo valor paramétrico. É, também, expectável que volumes apreciáveis de resíduos contaminados com arsénio sejam produzidos, necessitando de tratamento antes da sua disposição final.

Muitos processos têm vindo a ser desenvolvidos para a remoção de arsénio. Das experiências documentadas com estas técnicas, a maioria foi aplicada em instalações municipais (Johnston e Heijnen, 2002), embora alguns dos mesmos processos, como a coagulação-floculação com sais de ferro ou alumínio e oxidação de ferro e manganês, possam ser aplicados em pequenas comunidade ou até a nível doméstico (Johnston *et al.*, 2001).

Todas as técnicas usadas na remoção de arsénio baseiam-se em princípios químicos (Johnston e Heijnen, 2002; Johnston *et al.*, 2001), nomeadamente:

- Oxidação/Redução: embora não removam arsénio da água, estas reacções reduzem (adicionam electrões) ou oxidam (removem electrões) compostos químicos, alterando a sua forma química, sendo muitas vezes essenciais para a remoção propriamente dita. Estas reacções não removem arsénio da solução, mas são muitas vezes necessários para otimizar os processos de remoção.
- Precipitação química/Co-precipitação: na sequência da adição de agentes coagulantes, o arsénio dissolvido forma um sólido pouco solúvel (como arseniato de cálcio) sendo depois removido por sedimentação e/ou filtração.
- Adsorção e permuta iónica: matéria particulada, com ferro na sua composição e flocos de hidróxido de alumínio, têm uma forte afinidade para o arsénio dissolvido. O arsénio é fortemente atraído pelos sítios de sorção na superfície destas partículas, sendo removido da

solução de modo eficaz. A troca iónica pode ser considerada uma forma especial de adsorção, embora seja considerada separadamente. A troca iónica envolve a substituição reversível de um ião adsorvido numa superfície sólida por um ião dissolvido.

- Separação sólido/líquido: tanto a precipitação química como a co-precipitação, a adsorção como a troca iónica transferem o contaminante dissolvido para a fase sólida. Nalguns casos, a fase sólida é fixa, como é o caso das resinas usadas na troca iónica, pelo que não é necessária a separação sólido/líquido. A sedimentação pode acompanhar estes processos, embora a filtração seja mais eficiente.

- Exclusão física: algumas membranas sintéticas são permeáveis a certos compostos dissolvidos, mas excluem outros (são selectivas). Estas membranas podem actuar como um filtro molecular para remover arsénio dissolvido, juntamente com muitos outros compostos dissolvidos e particulados.

- Remoção por processos biológicos: as bactérias podem ter um papel importante enquanto catalizadores em muitos dos processos acima descritos. Também tem sido estudada a aplicação de plantas hiperacumuladoras de arsénio e a possibilidade de as aplicar como fitofiltros na remoção deste elemento. Relativamente pouco é ainda conhecido do potencial da remoção biológica de arsénio em águas de consumo.

A maioria das técnicas já estabelecidas recorre a vários destes processos. Todas estas técnicas, dependendo do tipo de processo, têm a vantagem de remover também outros compostos indesejáveis (bactérias, turvação, cor, odor, dureza, fosfatos, fluoretos, nitratos, ferro, manganês e outros metais) (Johnston e Heijnen, 2002).

As técnicas convencionais para a remoção de arsénio, até à data, são a coagulação, com sais de ferro ou de alumínio, seguida de filtração; o amaciamento por cal (habitualmente aplicado para reduzir a dureza carbonatada) e processos de precipitação química de ferro e manganês. Contudo, estes processos são, por vezes, incapazes de remover eficazmente arsénio para níveis inferiores ao legislado (Johnston e Heijnen, 2002; Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001). Como resultado, várias técnicas alternativas foram desenvolvidas ou adaptadas, incluindo a permuta iónica, adsorção em alumina activada e processos de separação por membrana, como a osmose inversa e a nano-filtração. No entanto, embora a eficiência destes métodos esteja bem estudada à escala laboratorial, a sua aplicação à escala real ainda se encontra na fase inicial (Johnston e Heijnen, 2002; Garelick *et al.*, 2005; EPA, 2000c).

3.2. Operações e processos unitários de remoção de arsénio

3.2.1. Coagulação-Floculação

3.2.1.1. Sais de ferro ou sulfato de alumínio

A coagulação-floculação é um processo através do qual as propriedades físicas ou químicas das partículas coloidais dissolvidas ou a matéria suspensa são alteradas, de forma a que seja promovida a sua aglomeração, levando a que as partículas resultantes possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração (EPA, 2000c; Mondal *et al.*, 2006).

Os agentes coagulantes permitem a desestabilização das partículas coloidais por forma a permitir a sua floculação e posterior remoção por separação gravítica ou por filtração directa, embora a eficiência do processo de coagulação-floculação esteja dependente da concentração de arsénio na água bruta, do tipo e dose de coagulante e do pH da solução (EPA, 2000c).

Os sais de ferro e o sulfato de alumínio, quando adicionados à água, formam hidróxido de alumínio e óxido de ferro, que são relativamente insolúveis (Kartinen e Martin, 1995). Estes compostos formam um floco gelatinoso retirando outros compostos dissolvidos e matéria particulada no processo (Johnston *et al.*, 2001). Deste modo, durante a coagulação-floculação o arsénio é removido através de três processos (Edwards, 1994 *in* Johnston *et al.*, 2001):

- precipitação: formação dos compostos insolúveis $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ ou $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$;
- co-precipitação: a incorporação das espécies de arsénio solúveis na fase de formação de hidróxidos metálicos;
- adsorção: as ligações electrostáticas entre o arsénio e a superfície externa dos hidróxidos metálicos insolúveis.

A remoção de arsénio (III) através da coagulação-floculação com sais metálicos é comprovadamente menos eficaz do que a remoção de arsénio (V) sob condições semelhantes (Hering *et al.*, 1996; Edwards, 1994; Shen, 1973; Gullledge e O'Connor, 1973; Sorg e Logsdon, 1978 *in* EPA, 2000c). Se em solução apenas estiver presente arsénio trivalente deve proceder-se a uma oxidação prévia para a sua conversão em As(V) , melhorando desta forma o processo de remoção. Se tal não for possível, devem usar-se sais de ferro, pois estes são mais eficientes na remoção de As(III) do que os sais de alumínio (Figura 3.1 e Figura 3.2) (EPA, 2000c; Mondal *et al.*, 2006).

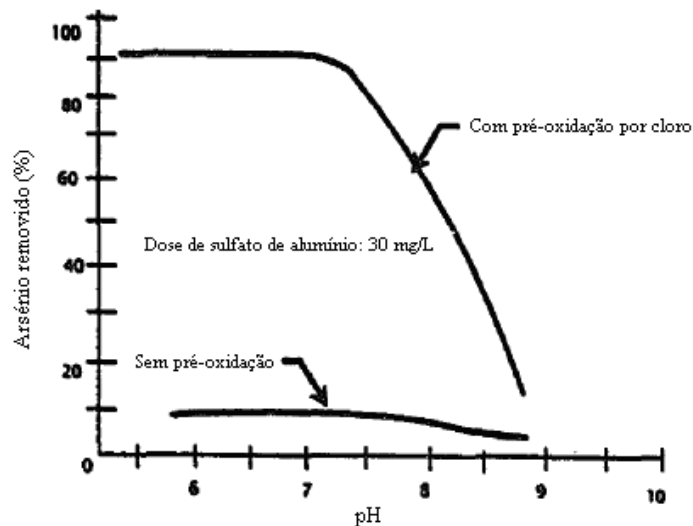


Figura 3.1 Relação entre a eficiência de remoção de arsênio e o pH, usando sulfato de alumínio numa água contendo 400 µg As/L (adaptado de Kartinen e Martin, 1995)

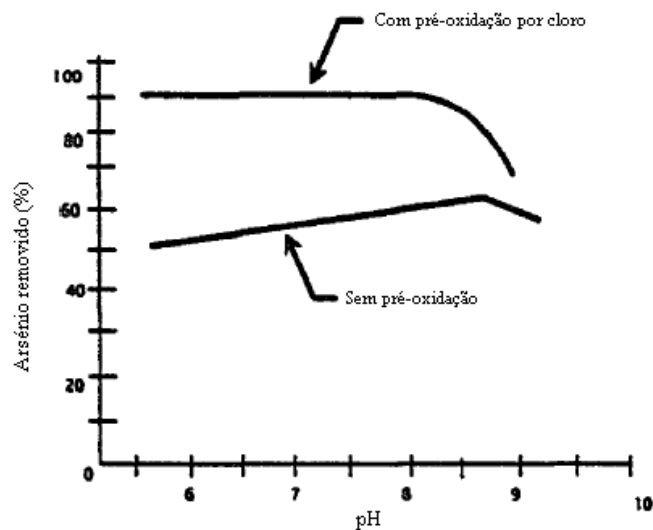


Figura 3.2 Relação entre a eficiência de remoção de arsênio e o pH, usando sais de ferro numa água contendo 300 µg As/L – dose de sais de ferro desconhecida (adaptado de Kartinen e Martin, 1995)

O pH em que se desenrola a coagulação é fundamental para a eficiência de remoção, embora a remoção de arsênio pentavalente seja semelhante na gama de pH entre 5 e 7 (Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001). A pH igual ou inferior a 7,6, a eficiência de remoção de As(V), usando agentes coagulantes à base de sais de ferro ou alumínio, é semelhante. No entanto, para águas com pH superior a 7,6, é mais vantajoso usar sais de ferro (EPA, 2000c).

Cheng *et al.* (1994 in Johnston *et al.*, 2001) reportaram, sob condições optimizadas, eficiências de remoção superiores a 99% e concentrações de arsénio inferiores a 1 µg/L,

usando tanto sulfato de alumínio como sais de ferro como agentes coagulantes. Contudo, instalações de tratamento de águas de consumo, geralmente, apresentam eficiências de remoção menores, entre 50 a 90% (Johnston *et al.*, 2001).

As grandes desvantagens deste método são a necessidade de utilização de vários reagentes para separar o arsênio da solução e a obrigatoriedade de dar um destino final adequado às lamas resultantes deste processo.

3.2.1.2. Amaciamento com cal

O processo de amaciamento com cal, mais vulgarmente usado para remover dureza magnésiana e a dureza cálcica carbonatada da água, também pode ser usado para reduzir até 90% as concentrações de arsênio na água (Garelick *et al.*, 2005).

A cal (hidróxido de cálcio), hidrolisa e combina-se com ácido carbónico e bicarbonatos, formando carbonato de cálcio, que age como um agente de sorção na remoção de arsênio (Johnston *et al.*, 2001).

Este processo é fortemente influenciado pelo pH, pela presença de cloretos (Kartinen e Martin, 1995), de carbonatos (para pH entre 10 e 10,5) e ortofosfatos (para pH superior a 12) (Garelick *et al.*, 2005). A Figura 3.3 ilustra as eficiências de remoção de arsênio trivalente (sem pré-oxidação por cloro) e pentavalente (com pré-oxidação por cloro) neste processo, para uma água natural com uma concentração de arsênio de 400 µg/L.

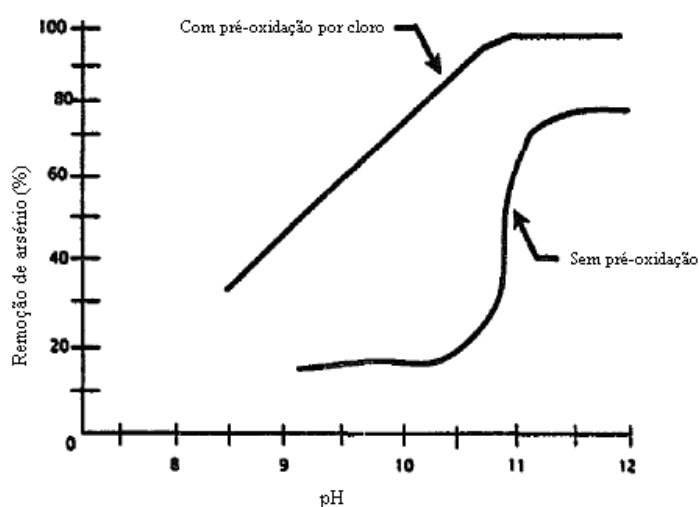


Figura 3.3 Relação entre a eficiência de remoção de arsênio e o pH no processo de amaciamento com cal numa água contendo 400 µg As/L (adaptado de Kartinen e Martin, 1995)

A remoção de arsénio é sempre superior quando se realiza uma pré-oxidação, mas o processo é muito dependente do pH da solução. O pH óptimo para a remoção de As(V), neste tratamento, varia entre 10,5 e 11 (Kartinen e Martin, 1995; Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001) e é de 11 para a espécie trivalente (Garelick *et al.*, 2005), embora as eficiências de remoção sejam sempre inferiores às observadas para o arseniato (Kartinen e Martin, 1995; McNeill e Edwards, 1997 *in* Johnston *et al.*, 2001). Após o tratamento, geralmente é necessário acidificar a água para níveis aceitáveis de pH em termos de qualidade de água.

Tal como na coagulação/floculação, uma das grandes desvantagens da remoção de arsénio por amaciamento com cal é a dependência de vários compostos químicos (oxidante, cal e dióxido de carbono para acertar o pH após o amaciamento) e a obrigatoriedade de dar um destino final adequado aos elevados volumes de lamas resultantes do processo. Outra desvantagem está relacionada com o pH necessário para a remoção eficiente das espécies de arsénio.

3.2.2. Oxidação de ferro e manganês

A oxidação de ferro e manganês é comum no tratamento de águas subterrâneas (EPA, 2000c), permitindo a oxidação simultânea do arsénio. As águas que contêm arsénio apresentam, de um modo geral, ferro e, dada a afinidade do arsénio pelo hidróxido de ferro, esta técnica constitui uma solução apelativa para a remoção de arsénio.

O processo de oxidação de ferro e manganês leva à formação de hidróxidos que removem o arsénio dissolvido por reacções de precipitação, co-precipitação ou adsorção semelhantes às descritas no processo de coagulação-floculação com sais de ferro ou sulfato de alumínio (EPA, 2000c).

O processo convencional de precipitação química de ferro e do manganês remove cerca de 90% (Kartinen e Martin, 1995) de As(V), embora o As(III) tenha que ser previamente oxidado. A remoção do arsénio é muito dependente da concentração de ferro ou manganês na água bruta (EPA, 2000c), assim como da quantidade de arsénio na sua forma mais oxidada, ou seja, de algum modo há como que uma competição pelo agente oxidante.

A remoção de arsénio durante a precipitação química de manganês é relativamente ineficaz quando comparada com a do ferro (EPA, 2000c; Kartinen e Martin, 1995; Edwards, 1994 *in* Johnston *et al.*, 2001), mesmo quando são consideradas as remoções por adsorção e co-precipitação simultaneamente (EPA, 2000c).

Os rendimentos de remoção de arsénio por este processo, mesmo na oxidação de ferro, não são tão elevados como os conseguidos noutras técnicas de remoção, como a permuta iónica ou adsorção em alumina activada (EPA, 2000c).

3.2.3. Adsorção e troca iónica

Nestas técnicas, as espécies de arsénio são ligadas à superfície de materiais adsorventes por forças químicas e físicas, estando este processo dependente da área superficial activa do adsorvente, da sua energia superficial e do pH da solução (Mondal *et al.*, 2006). A eficiência destas técnicas é variável, podendo variar de 23% a 96%, de acordo com as condições em que se realizam e do adsorvente usado (Jiang, 2001 *in* Garelick *et al.*, 2005).

Os adsorventes convencionais são a alumina activada, carvão activado, dióxido de manganês, hidróxido de ferro granular, areia revestida com óxido de ferro, grânulos de cobre-zinco, (Mondal *et al.*, 2006; Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001) e sais de ferro (Garelick *et al.*, 2005). Os critérios de escolha de um adsorvente incluem o seu custo médio, a facilidade de operação e manuseamento, a capacidade de adsorção e o potencial de reutilização – possibilidade de regeneração (Garelick *et al.*, 2005).

Os adsorventes podem ser misturados na própria água a tratar, sendo, após um determinado período de contacto, removidos por filtração ou, alternativamente, apresentar-se sob a forma de coluna, na qual o arsénio é removido passando a água bruta através da coluna (Garelick *et al.*, 2005). A coluna tem a desvantagem de, quando em presença de águas ricas em ferro e manganês (maioria das águas subterrâneas), poder colmatar devido à precipitação de hidróxido de ferro e hidróxido de manganês (Garelick *et al.*, 2005; Recomendação IRAR n.º 04/2005), podendo mesmo impossibilitar a sua regeneração. Outra desvantagem relacionada com estas tecnologias é a formação de produtos ricos em arsénio provenientes da regeneração do adsorvente.

De acordo com a Recomendação IRAR n.º 04/2005, a selecção entre a coagulação-floculação, a troca iónica e a adsorção com alumina activada, é feita em função dos teores de sulfatos e em sólidos dissolvidos totais na água bruta. A permuta iónica não é indicada para teores de SDT superiores a 500 mg/L ou de SO_4^{2-} superiores a 120 mg/L, dada a concorrência entre espécies químicas, sobretudo pelos sulfatos (seleccionado preferencialmente pelas resinas). Por outro lado, a adsorção por alumina activada apresenta maior afinidade pelo arsénio, pelo que não é afectada por estas variáveis e, quando operada a pH óptimo (de 5,5 a 6), tem um tempo de vida mais longo do que as resinas de troca iónica (Johnston e Heijnen, 2002).

Têm sido igualmente desenvolvidos adsorventes sintéticos com uma excelente relação custo-eficácia (Garelick *et al.*, 2005), como é o caso do *aqua-bind* (adsorvente com sulfato de alumínio), que remove até 10 vezes mais arsénio trivalente e pentavalente do que os adsorventes convencionais na presença de outros iões concorrentes (Murcott, 1999 *in* Garelick *et al.*, 2005). A aplicabilidade de polímeros metálicos nesta área tem também sido estudada por Dambies (2004 *in* Garelick *et al.*, 2005).

Por outro lado, alguns materiais naturais e subprodutos industriais poderão ser alternativas viáveis para a adsorção de arsénio como é o caso de zeólitos, rochas vulcânicas, pó de cactáceas (família de cactos) (Elizalde-Gonzales *et al.*, 2001 *in* Garelick *et al.*, 2005; Johnston *et al.*, 2001), fungos e jacintos de água (Saha *et al.*, 2001 *in* Garelick *et al.*, 2005), resíduos de kimberlitos (Dikshit *et al.*, 2001 *in* Garelick *et al.*, 2005) e cinzas volantes produzidas na combustão de carvão (Johnston *et al.*, 2001), sendo alguns destes já aplicados, a nível doméstico, em países como o Bangladesh. Contudo, estudos indicam que, embora estes materiais sejam abundantes e pouco onerosos, a taxa de remoção de arsénio da água é, geralmente, baixa (Elizalde-Gonzales *et al.*, 2001 *in* Garelick *et al.*, 2005).

3.2.4. Processos de separação por membranas

3.2.4.1. Força motriz - Pressão

Neste processo o arsénio é separado da água bruta através de uma membrana sintética semi-permeável (Mondal *et al.*, 2006; Johnston e Heijnen, 2002), onde a diferença de pressão é a força motriz para a separação. Podem ser consideradas duas classes nos processos de separação por membranas por pressão:

- baixa pressão, onde se inclui a microfiltração (dimensão dos poros >50 nm) e a ultrafiltração (dimensão dos poros entre 2-50 nm);
- alta pressão, que engloba a nanofiltração (dimensão dos poros <2nm) e a osmose inversa (dimensão dos poros <2 nm).

Os processos mais indicados para a remoção de arsénio dissolvido (trivalente e pentavalente), devido à dimensão dos poros, são a osmose inversa e a nanofiltração (Figura 3.4), conseguindo-se obter eficiências de remoção de 96 a 99% (Waypa *et al.*, 1997 *in* Johnston *et al.*, 2001)

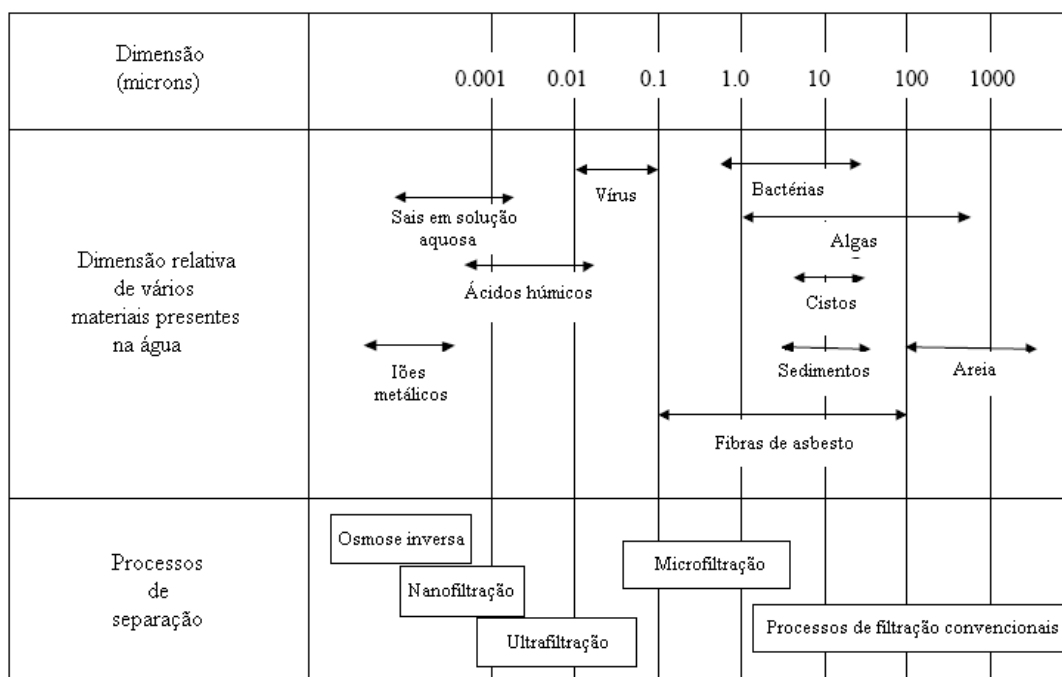


Figura 3.4 Comparação entre a dimensão dos poros de várias membranas e de materiais presentes em águas (adaptado de Letterman, 1999 *in* Johnston e Heijnen, 2002)

As vantagens dos processos de separação por membranas prendem-se com o facto de não serem usados químicos, fácil ajuste das características das membranas face a diferentes necessidades, remoção simultânea de outros contaminantes da água, como bactérias e vírus, sais e outros metais pesados, e a membrana em si não acumula arsénio, pelo que sua eliminação não é problemática (Johnston e Heijnen, 2002; Johnston *et al.*, 2001).

Contudo, este processo apresenta algumas desvantagens, sobretudo quando estão presentes ferro e manganês (Mondal *et al.*, 2006; Johnston e Heijnen, 2002), uma vez que os poros destas membranas, devido à sua pequena dimensão, são propensos a colmatar. Esta técnica é, também, dispendiosa não só pelo elevado investimento inicial, mas também devido à necessidade de um rigoroso pré-tratamento da água para impedir a colmatação das membranas (geralmente filtração), de elevados consumos de energia, de monitorização da pressão operacional e necessidade de mão-de-obra técnica especializada (Mondal *et al.*, 2006; Johnston e Heijnen, 2002). Outra grande desvantagem é a baixa taxa de recuperação de água: tipicamente apenas se recupera entre 10 a 20% da água passa pela membrana (Johnston e Heijnen, 2002).

3.2.4.2. Força motriz – Potencial eléctrico

Embora este processo também consista numa separação por membranas, na electrodialise, ao invés de diferenças de pressão, é gerado um campo eléctrico para atrair os iões para as membranas (constituídas por resinas catiónicas e aniónicas), deixando a água descontaminada (Kartinen e Martin, 1995; Mondal *et al.*, 2006; EPA, 2000c).

Tal como noutras técnicas já descritas, a electrodialise é mais eficiente na remoção de As(V) do que As(III), pelo que, habitualmente, é necessária uma pré-oxidação. No entanto, os agentes oxidantes mais comuns são prejudiciais para as resinas que constituem as membranas, reduzindo o seu tempo de vida (Kartinen e Martin, 1995).

De acordo com Kartinen e Martin (1995), as eficiências de remoção de As(V) por electrodialise podem atingir 95%, além de que este processo, tal como os processos por membranas já referidos, remove outros contaminantes da água. Os sistemas de electrodialise são quase totalmente automáticos e requerem pouca monitorização (EPA, 2000c). No entanto, a electrodialise produz um concentrado (cerca de 10% do volume afluyente ao tratamento), que contém elevados níveis de arsénio (Kartinen e Martin, 1995) e necessitando de um tratamento e destino adequados. Este sistema é, também, geralmente mais dispendioso do que os restantes processos de separação por membranas (EPA, 2000c).

As técnicas apresentadas têm algumas limitações, nomeadamente o uso de químicos, o seu manuseamento e impacto na qualidade da água, produção de elevados volumes de lamas e concentrados contaminadas com arsénio, necessidade de tratamento complementar, interferência de sulfatos, cloretos e outros iões na eficiência de remoção e elevados custos de instalação e de operação. Por outro lado, estas técnicas são aplicáveis a populações de qualquer dimensão, o que é fundamental em zonas rurais (Mondal *et al.*, 2006). Na Tabela 3.1 apresenta-se um resumo das tecnologias disponíveis e respectivas eficiências.

Tabela 3.1 Síntese das técnicas disponíveis (adaptado de Mondal *et al.*, 2006)

Processo	Características relevantes	Vantagens	Desvantagens	Referências
Precipitação química com sulfato de alumínio	pH 5-7; [As] atingível $\leq 20 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção 20-90%	Bem estabelecido; adequado para uso doméstico	Uso de reagentes químicos; produção de lamas com elevadas [As]; dose de oxidante influencia a eficiência de remoção	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Precipitação química com sais de ferro	pH 6-8; [As] atingível $\leq 20 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção 60-90%	Bem estabelecido e fiável	Uso de químicos; produção de lamas com elevadas [As]; dependente da dose de oxidante	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995) (Jenny <i>et al.</i> , 2004 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006)
Precipitação química com ferro e manganês	pH > 7 ; [As] atingível $\leq 10 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção $\leq 90\%$; Custo operacional médio	Bem estabelecido e fiável	pH ácido ou básico reduz eficiência de remoção; produção de lamas ricas em As; dependente da dose de oxidante	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Amaciamento com cal	pH $> 10,5$; [As] atingível $\leq 10 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção 20-90%; Custo operacional alto	Bem estabelecido e fiável; reduz corrosão	Influenciado pela presença de iões sulfato; necessário tratamento secundário; uso de químicos	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Osmose inversa	[As] atingível $\leq 10 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção $\geq 90\%$; Custo operacional alto	Óptima qualidade da água tratada; remove uma vasta gama de materiais presentes na água e turvação	Elevado custo de instalação; controlo rigoroso da membrana, temperatura e pH	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Electrodialise	pH 7-9; [As] atingível $\leq 3 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção $\geq 95\%$; Custo operacional alto	Óptima qualidade da água tratada	Tecnologia recente; dispendiosa; necessidade de agente oxidante	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Pfeifer <i>et al.</i> , 2004 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Troca iónica	pH 7,5; [As] atingível $\leq 2 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção $\geq 90\%$; Custo operacional alto	Boa qualidade da água tratada	Influenciado pela presença de iões sulfatos, nitratos, fluoretos, SDT, selénio, ...	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000) (Kartinen e Martin, 1995 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Volesky <i>et al.</i> , 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006)
Adsorção em alumina activada	pH 5,5-6,0; [As] atingível $\leq 1 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção $\geq 90\%$; Custo operacional baixo	Bem estabelecido; adequado para uso doméstico; geralmente simples e pouco dispendioso; melhora o sabor e odor da água	Controlo rigoroso; eficiência varia de acordo com o contaminante e a sua concentração; desenvolvimento de bactérias na superfície da alumina activada	(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Leist <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Kartinen e Martin, 1995)
Adsorção em carvão activado	pH 2-9; [As] atingível $\leq 7 \mu\text{g/L}$; Eficiência de remoção 30-90%; Custo operacional baixo	Geralmente simples e pouco dispendioso; melhora o sabor e odor da água		(Bureau of reclamation, 2001 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Gupta e Chen, 1978 <i>in Mondal et al.</i> , 2006) (Pattanayak <i>et al.</i> , 2000 <i>in Mondal et al.</i> , 2006)

4. Plano de trabalho

Para a concretização dos objectivos do trabalho, adoptou-se o Plano Experimental indicado na Tabela 4.1, organizado por fases.

Tabela 4.1 Fases e objectivos do Plano de Trabalho

Fase	Objectivo
A	Determinação das concentrações de coagulante a usar nos ensaios de coagulação-floculação.
B	Estudo do arsénio introduzido na água pelo coagulante sulfato de alumínio.
C	C₁ Determinação das eficiências de remoção de arsénio, sem pré-oxidação, para diferentes concentrações de coagulante e de arsénio.
	C₂ Determinação das eficiências de remoção de arsénio, com pré-oxidação, para diferentes concentrações de coagulante e de arsénio.

A fase A corresponde aos ensaios de preparação para as restantes fases, onde se pretende testar várias doses de coagulante para determinar quais as concentrações a usar nas fases seguintes.

Na fase B foram utilizadas concentrações crescentes de sulfato de alumínio (de 10 mg/L a 160 mg/L) para avaliar a sua contribuição para a concentração de arsénio na água.

A fase C teve como objectivo a determinação das eficiências de remoção de arsénio pelo coagulante, usando para tal amostras recolhidas no Cartaxo, no Rio Tejo, e depois contaminadas, no laboratório, com diferentes concentrações de arsénio. Na sub-fase C₁ os ensaios de *Jar-Test* foram realizados sem oxidação prévia, enquanto que na sub-fase C₂ se efectuou uma pré-oxidação. Na Tabela 4.2 são apresentados os tempos e níveis de agitação, medidos em números de rotações por minuto (rpm) adoptados para cada etapa da pré-oxidação e do *Jar-Test*.

Tabela 4.2 Tempos de mistura e de decantação e número de rotações por minuto de cada etapa da pré-oxidação e dos ensaios de *Jar-Test*

Ensaio		Pré-oxidação		Jar-Test			
				Mistura rápida		Mistura lenta	
		Tempo (min)	rpm	Tempo (min)	rpm	Tempo (min)	rpm
Adição de Arsénio		-		2	200	20	45
Remoção de arsénio	Sem pré-oxidação	-		2	200	20	45
	Com pré-oxidação	20	70	2	200	20	45

5. Materiais e métodos

5.1. Selecção do local de recolha de amostras de água

Optou-se por recolher água com potencial para produção de água para consumo humano, de origem superficial, no Rio Tejo, mais concretamente na freguesia de Valada do Tejo, pertencente ao concelho do Cartaxo, distrito de Santarém.

Próximo do local de recolha escolhido situa-se um ponto de captação de água pertencente à EPAL, a partir do qual a água é encaminhada para a ETA de Vale da Pedra (Figura 5.1).

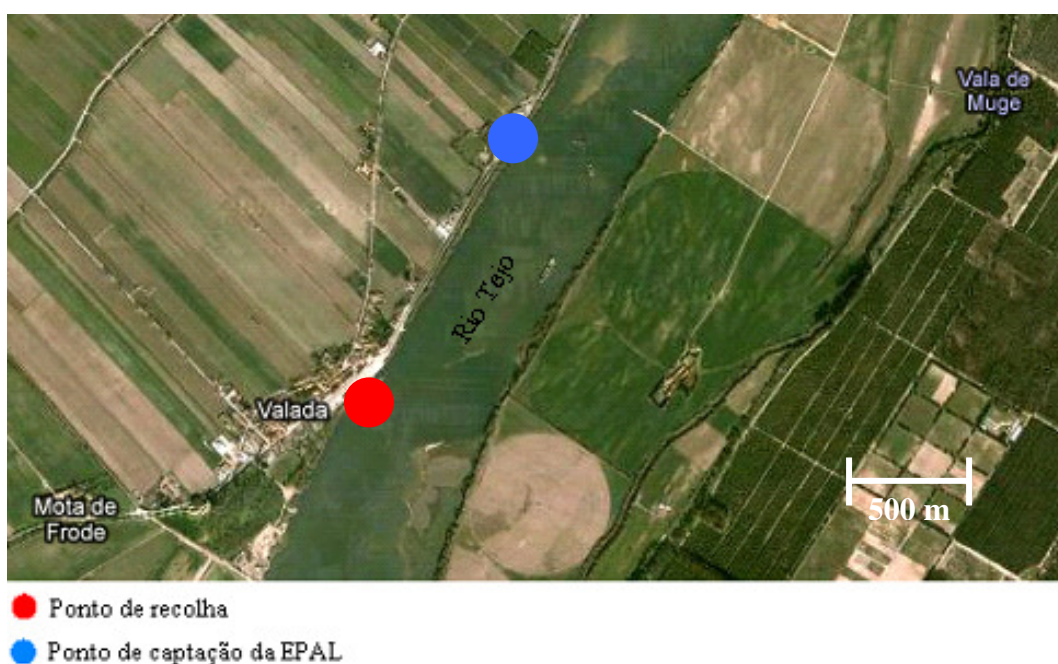


Figura 5.1 Localização do ponto de recolha e do ponto de captação da EPAL (adaptado de Google Maps, 2008)

5.2. Procedimento laboratorial

5.2.1. Descontaminação do material

Para que não ocorressem interferências na determinação da concentração de arsénio nas amostras de água obtidas antes e após os ensaios de *Jar-Test*, todo o material (de vidro e de plástico) usado no laboratório foi descontaminado com uma solução de ácido nítrico a 10% (Nitric Acid 65 % Fluka Riedel-de-Haën 84380), preparada com água ultra-pura, ficando nesta solução por 24 horas, e depois lavado várias vezes com água ultra-pura.

5.2.2. Contaminação com arsénio

Com excepção dos ensaios relativos ao arsénio adicionado pelo agente coagulante usado, contaminou-se artificialmente a água em estudo com arsénio trivalente (Arsenic Atomic Absorption Standard Solution 206962 Sigma-Aldrich 1000 µg As/mL), medindo-se os volumes a adicionar com micropipetas. Na Tabela 5.1 apresentam-se as concentrações de arsénio e respectivos volumes adicionados em cada ensaio.

Tabela 5.1 Concentrações de arsénio e respectivos volumes adicionados em cada ensaio

	[As] (µg/L)	Volume As (µL)
Sem pré-oxidação	25	25
	50	50
	75	75
	100	100
	140	140
Com pré-oxidação	25	25
	50	50
	75	75
	175	175

5.2.3. Pré-oxidação

No tratamento de águas para consumo humano, o hipoclorito de sódio é muito usado, não só pelo seu poder oxidante, mas também por ser um reagente de fácil manuseamento e muito acessível. Deste modo, e tendo em conta os meios disponíveis e os objectivos do trabalho, optou-se pelo hipoclorito de sódio para oxidar o As(III) a As(V).

Para este efeito, a concentração de cloro pretendida na água era de 6 mg/L. Tendo em conta que a concentração de cloro no hipoclorito de sódio era de 5%, o volume a adicionar a cada copo de precipitação dos ensaios de *Jar-Test* foi de 120 µL.

5.2.4. Determinação do pH

O pH da água foi determinado através de um eléctrodo (Denver Instrument Ultrabasic UB-10), apresentado na Figura 5.2 sendo medido:

- antes da coagulação-floculação, para determinar se o pH se encontrava dentro da gama óptima deste método;

- após a coagulação-floculação, para verificar se a água se mantinha com valores de pH aceitáveis para uma água de consumo (entre 6,5 e 9 – DL 306/2007), para cada dose de coagulante.



Figura 5.2 Eléctrodo de pH usado nas medições laboratoriais

5.2.5. Determinação da turvação

A turvação da água foi determinada num turbidímetro Hanna Instruments HI 98703, ilustrado na Figura 5.3, sendo medida:

- antes do ensaio de *Jar-Test*, para determinar a turvação da água antes da coagulação-floculação;
- após o ensaio de *Jar-Test*, para avaliar o comportamento da água, para cada dose de coagulante e de arsénio.



Figura 5.3 Turbidímetro usado na medição da turvação

5.2.6. Determinação da alcalinidade

A alcalinidade foi previamente determinada, para permitir verificar, estequiometricamente, se era suficiente para as doses de coagulante a adicionar, uma vez que o sulfato de alumínio reage com a alcalinidade natural da água, formando hidróxido de alumínio. Quando tal não se verifica, é necessário adicionar um alcali, como hidróxido de cálcio, para que a acção do agente coagulante passe a ser efectiva.

Para conhecer a alcalinidade da água em cada ensaio, realizou-se uma titulação, onde a um volume de 100 ml da água em estudo (V) se adicionaram 5 gotas de solução indicadora de verde de bromocresol. Titulou-se esta solução com ácido sulfúrico 0,02N (V_2), até à viragem do indicador de azul a verde.

O cálculo da alcalinidade total (AT), expresso em mg CaCO_3/L , foi realizado de acordo com a seguinte fórmula (American Public Health Association, 1998):

$$AT = [(V_2 \times 0,02 \times 50) \div V] \times 1000$$

Todos os ensaios realizados com doses de agente coagulante iguais ou inferiores a 60 mg/L tinham alcalinidade suficiente para efectuar a coagulação-floculação.

Nos ensaios relativos à adição de arsénio pelo sulfato de alumínio, onde se usaram concentrações superiores, houve necessidade de adicionar hidróxido de cálcio (Calcium Hydroxide Powder, J. T. Baker), por forma a compensar a alcalinidade removida pelo sulfato de alumínio e garantir um valor final de 40 mg/L em CaCO_3 (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 Doses de sulfato de alumínio e respectivos volumes de hidróxido de cálcio

$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]^*$ (mg/L)	Volume $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$ (ml)
10	-
20	-
30	-
40	-
50	-
60	-
70	0,8
80	1,2
100	1,9
120	2,7
140	3,4
160	4,1

*A concentração da solução de sulfato de alumínio era de 5% e a de hidróxido de cálcio era de 1%

5.2.7. Ensaio de *Jar-Test*

Para simular em laboratório a etapa de coagulação-floculação do tratamento de uma água recorreu-se a ensaios de *Jar-Test* nos modelos Velp Scientifica FC 6S e Aparecchi Scientifici G. Vittadini, apresentados nas Figura 5.4 e Figura 5.5 respectivamente.



Figura 5.4 Aparelho de *Jar-Test*, modelo Velp Scientifica FC 6S



Figura 5.5 Aparelho de *Jar-Test*, modelo Aparecchi Scientifici G. Vittadini

A água bruta, previamente homogeneizada, foi vertida em copos de precipitação com capacidade para 1 litro, iniciando-se o ensaio de acordo com a sequência indicada na Tabela 4.2.

Na Tabela 5.3 apresentam-se as doses de sulfato de alumínio 18-Hidrato usadas (14 110 Aluminium Sulphate 18-hydrate PRS, Panreac Química SA) e os respectivos volumes. Apenas no ensaio relativo à avaliação da contribuição de arsénio pelo sulfato de alumínio foram usados volumes de agente coagulante relativos a concentrações de 10 a 160 mg/L; em todos os ensaios de remoção de arsénio foram estudadas as concentrações de agente coagulante de 10 a 60 mg/L.

Tabela 5.3 Doses de sulfato de alumínio e respectivos volumes

$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ml)
10	0,2
20	0,4
30	0,6
40	0,8
50	1,0
60	1,2
70	1,4
80	1,6
100	2,0
120	2,4
140	2,8
160	3,2

No final de cada ensaio, retirou-se, de cada copo, uma amostra do clarificado com uma pipeta (Figura 5.6). Em cada amostra mediu-se o pH, a turvação e reservou-se uma parte para determinar as concentrações de arsénio por absorção atômica.

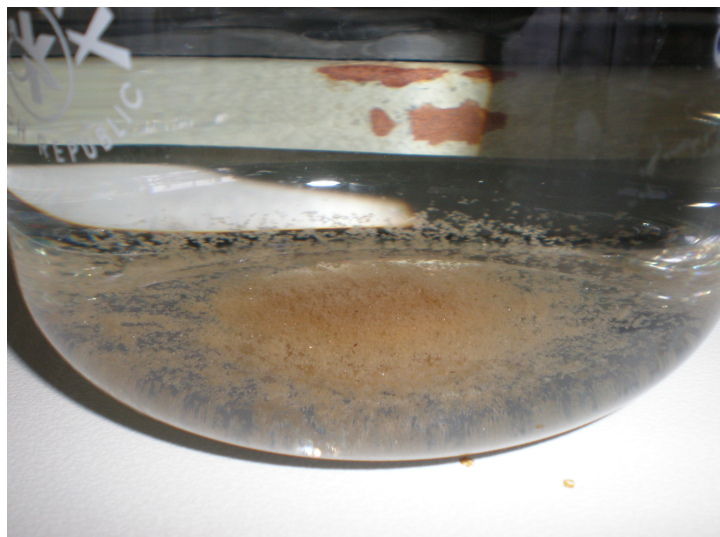


Figura 5.6 Floco resultante da coagulação-floculação

5.2.7.1. Preservação das amostras

As amostras retiradas para posterior análise por absorção atômica em câmara de grafite, foram acidificadas a 5% com ácido nítrico (Nitric Acid 65 % Fluka Riedel-de-Haën 84380) e guardadas em frascos de plástico, previamente descontaminados, e conservadas a 4º C.

5.2.8. Absorção atômica

De acordo com o Decreto-Lei 306/2007, de 27 de Agosto, “os métodos [de determinação da concentração de arsénio] utilizados devem, no mínimo, ser capazes de medir concentrações iguais ao valor paramétrico [10 µg/L] com a exactidão, a precisão e os limites de detecção especificados.”.

O método escolhido para a leitura dos níveis de arsénio inorgânico total das amostras obtidas no processo de coagulação-floculação foi o de espectrofotometria de absorção atômica em câmara de grafite, através do aparelho AAS ZEEnit 650 Tech Graphite tube com *autosampler* MPE 60 – Figura 5.7. O programa usado para operar a câmara de grafite e para trabalhar os dados obtidos foi o WinAAs, utilizando-se árgon como gás de arrefecimento.



Figura 5.7 Aparelho de absorção atômica em câmara de grafite usado na determinação das concentrações de arsénio

A solução padrão de arsénio (III), de concentração 50 µg/L, foi preparada a partir de uma solução comercial de arsénio (206962 Arsenic Atomic Absorption Standard Solution, Sigma-Aldrich 1000 µg As/mL) e diluída, numa solução de ácido nítrico a 5%, durante a realização da recta de calibração, no *autosampler*.

Para que as espécies de arsénio inorgânico presentes na amostra fossem igualmente atomizadas e à mesma temperatura, foi usado um modificador de matriz (76040 Palladium Matrix Modifier 50 mL puriss p.a. for graphite furnace-AAS, Fluka). Este reagente não só diminui as interferências, como também estabiliza o analito a altas temperaturas, removendo outros elementos (Rasmusen e Andersen, 2003; Michon *et al.*, 2007).

A cada ensaio corresponde uma recta de calibração obtida com base em concentrações de arsénio conhecidas, isto é, padrões (0 - branco, 10, 30, 40 e 50 µg/L) e respectivas absorvâncias obtidas na câmara de grafite. Para determinar as concentrações das amostras e uma vez que se trata de uma regressão linear, obteve-se a equação da recta de calibração do tipo $y = mx + b$, onde y corresponde à absorvância (ANEXO I); m é o declive da recta; x é a concentração de arsénio em µg/L e b a ordenada na origem.

As medições relativas às rectas de calibração foram realizadas em triplicado; nas restantes medições foram realizadas, pelo menos, duas réplicas, sendo que as concentrações de arsénio apresentadas correspondem à média das concentrações obtidas em cada leitura.

Na

Tabela 5.4 encontram-se as temperaturas relativas a cada um dos passos da câmara de grafite.

Tabela 5.4 Temperaturas relativas às várias etapas na câmara de grafite

Passo	Temperatura (°C)
	90
Secagem	105
	110
Pirólise	1 100
Autozero	1 100
Atomização	2 400
Limpeza	2 600

O volume mínimo das amostras a analisar foi de 1 a 2 ml (Rasmusen e Andersen, 2003), tendo-se optado por copos de 1 ml. O volume da água a analisar injectado na câmara de grafite foi de 20 µL (de acordo com a EPA (1999) o volume tipicamente varia entre 5 e 50 µL) e o comprimento de onda escolhido foi de 193,7 nm.

5.2.8.1. Validação do método

Pesaram-se 10,2 mg de material de referência (DOLT 3 NRC – CNRC National Research Council, Canada) numa balança analítica AE ADAM PW 184. Adicionaram-se 50 µl de peróxido de hidrogénio a 30% (Hydrogen Peroxide 30% W/V Panreac 121076.1211) e 2 ml de ácido nítrico a 65% (Nitric Acid 65 % Fluka Riedel-de-Haën 84380). Esta mistura foi digerida em bombas de digestão, usando um microondas DéLonghi PerfectO easy MW 314, durante 2 minutos e a 350 watts.

Após este tempo, retiraram-se as bombas de digestão do microondas e deixou-se arrefecer durante aproximadamente duas horas. Decorrido o tempo de arrefecimento, retirou-se a solução das bombas, lavando-as cuidadosamente com ácido nítrico para retirar todo o conteúdo do seu interior e conservou-se a solução obtida, a 4º C, para, posteriormente, analisar os teores de arsénio por absorção atómica em câmara de grafite.

Na Figura 5.8 encontra-se sintetizado o plano laboratorial seguido.

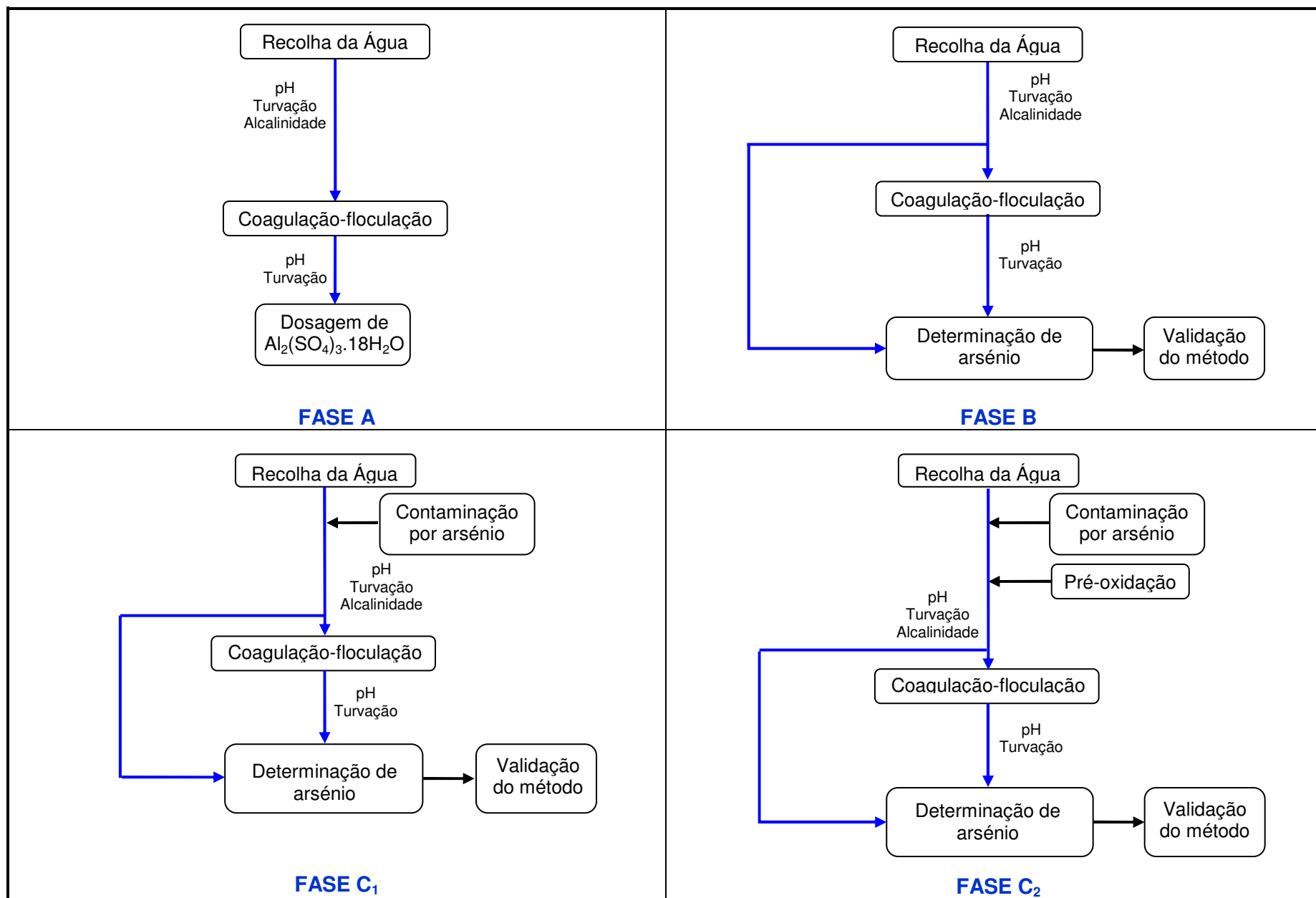


Figura 5.8 Representação esquemática do plano laboratorial

6. Apresentação e discussão dos resultados

6.1. Rectas de calibração para determinação de arsénio

Na Tabela 6.1 indicam-se as equações e os respectivos coeficientes de correlação relativos a cada uma dos ensaios realizados com câmara de grafite.

Tabela 6.1 Coeficiente de correlação linear de cada uma das rectas de calibração

Ensaio	Equação	r^2
Material de referência	$Y=0,0023x-0,0019$	0,9861
Adição de arsénio	$Y=0,0034x-0,0029$	0,9985
	$Y=0,0032x-0,0028$	0,9987
Sem pré-oxidação ($\mu\text{g/L}$)	25 50 75 100 140 $Y=0,0018x-0,0021$	0,9968
Com pré-oxidação ($\mu\text{g/L}$)	25 50 75 175 $Y=0,0016x-0,0014$ $Y=0,0018x-0,0012$	0,9970 0,9983

Todos os coeficientes de correlação das rectas de calibração são satisfatórios, sendo superiores a 0,98.

Nos ensaios com as rectas de calibração e coeficientes de correlação linear em comum, a determinação das concentrações de arsénio na câmara de grafite foram efectuadas no mesmo dia.

Uma vez que a determinação das concentrações de arsénio nas amostras relativas à avaliação de adição de arsénio pelo agente coagulante foi dividida em duas partes (1º dia: 0 mg/L de agente coagulante a 60 mg/L; 2º dia: 70 mg/L de sulfato de alumínio a 160 mg/L), realizadas em dias diferentes, obtiveram-se duas rectas de calibração distintas.

6.2. Avaliação da contribuição de arsénio pelo agente coagulante sulfato de alumínio

Na Tabela 6.2 apresentam-se os valores médios obtidos nos ensaios realizados com o objectivo de avaliar a possível contribuição do sulfato de alumínio para o teor de arsénio nas águas de consumo humano. Os valores a negrito correspondem às concentrações de arsénio da água bruta; e os valores negativos de arsénio foram considerados nulos (Média

[As]_{corrigida}). No Anexo II – A encontram-se os valores relativos a cada uma das três réplicas realizadas.

Tabela 6.2 Concentração de arsênio na água resultante da utilização de sulfato de alumínio

[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Média [As] _{corrigida} (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
-	1,1	1,1	0,211
10	0,4	0,4	0,264
20	-0,4	0,0	0,474
30	-0,6	0,0	0,193
40	-1,0	0,0	0,392
50	-0,7	0,0	0,254
60	-0,8	0,0	0,042
70	-1,3	0,0	0,321
80	-1,4	0,0	0,204
100	-1,3	0,0	0,066
120	-1,3	0,0	0,196
140	-1,1	0,0	0,239
160	-1,4	0,0	0,144

A variação da concentração de arsênio relativamente às doses de sulfato de alumínio pode ser observada na Figura 6.1.

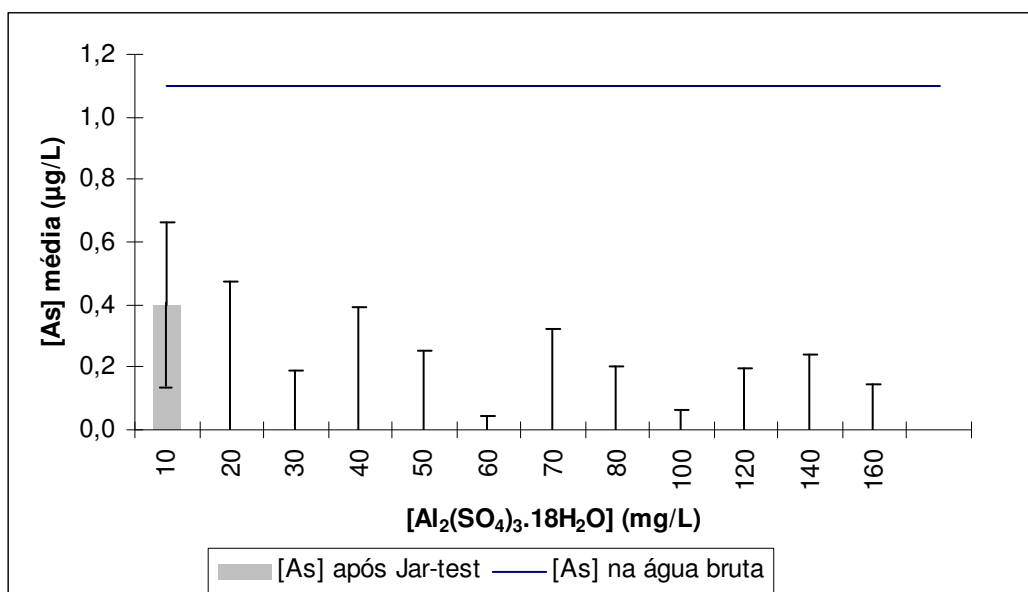


Figura 6.1 Concentrações médias de arsênio relativas a cada uma das doses de agente coagulante usado

A concentração média de arsênio na água bruta antes do tratamento era de 1,1 µg/L. e após o processo de coagulação-floculação, apenas a amostra relativa à dose de 10 mg/L de agente coagulante apresentou vestígios de arsênio (0,4 µg As/L), sendo que nas restantes

amostras a concentração de arsénio foi nula. Este facto parece indicar que o agente coagulante contribui apenas para remover o arsénio por precipitação química.

6.3. Remoção de arsénio após contaminação

6.3.1. Ensaios sem pré-oxidação

Nas Tabela 6.3 a Tabela 6.7 apresentam-se os valores médios dos resultados obtidos nos ensaios de *Jar-Test* realizados para avaliar a remoção de arsénio, onde os valores a negrito correspondem às concentrações de arsénio na água após contaminação prévia, e os respectivos gráficos. A linha horizontal representada nas Figuras 6.2 a 6.6 corresponde ao valor paramétrico de 10 µg As/L. No Anexo II – B encontram-se os resultados obtidos em cada uma das três réplicas realizadas em cada ensaio.

Tabela 6.3 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de *Jar-Test*, numa água contaminada com 25 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)
-	25,5	0,8	-
10	28,1	0,9	0,0
20	25,5	0,5	0,0
30	24,6	0,4	3,5
40	24,8	0,5	2,6
50	24,8	1,0	2,9
60	23,8	1,4	6,8

Para a dose de agente coagulante de 10 mg/L considerou-se a eficiência de remoção de arsénio nula, uma vez que a concentração de arsénio nesta amostra (28,1 µg As/L) é superior à concentração presente na amostra sem tratamento (25,5 µg As/L).

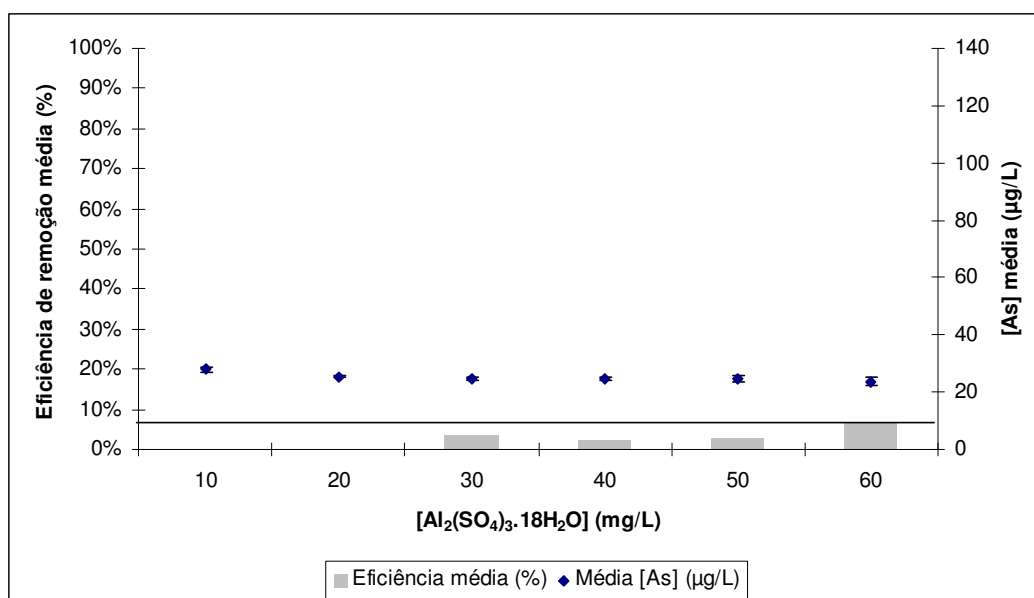


Figura 6.2 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 25 µg As/L

Para a dose de agente coagulante de 10 mg/L não se registou remoção de arsênio, e para a concentração de 20 mg/L de sulfato de alumínio, a eficiência de remoção é quase nula (0,57%). Para as restantes doses de agente coagulante há um aumento crescente da eficiência de remoção de arsênio, atingindo-se um máximo de cerca de 7% para a concentração de sulfato de alumínio de 60 mg/L.

Deste modo, e uma vez que as eficiências de remoção são muito baixas, mesmo para as doses mais elevadas de agente coagulante, as concentrações de arsênio nas amostras após o tratamento variam muito pouco (entre 23,8 e 28,1 µg As/L). No entanto, verifica-se um ligeiro acréscimo nas eficiências de remoção com o aumento da dosagem de sulfato de alumínio.

Tabela 6.4 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsênio, após os ensaios de *Jar-Test*, numa água contaminada com 50 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)
-	52,7	2,4	-
10	52,6	2,8	0,2
20	49,1	1,8	6,5
30	46,4	2,6	11,7
40	45,2	0,8	14,1
50	45,2	0,7	14,1
60	47,3	4,0	10,1

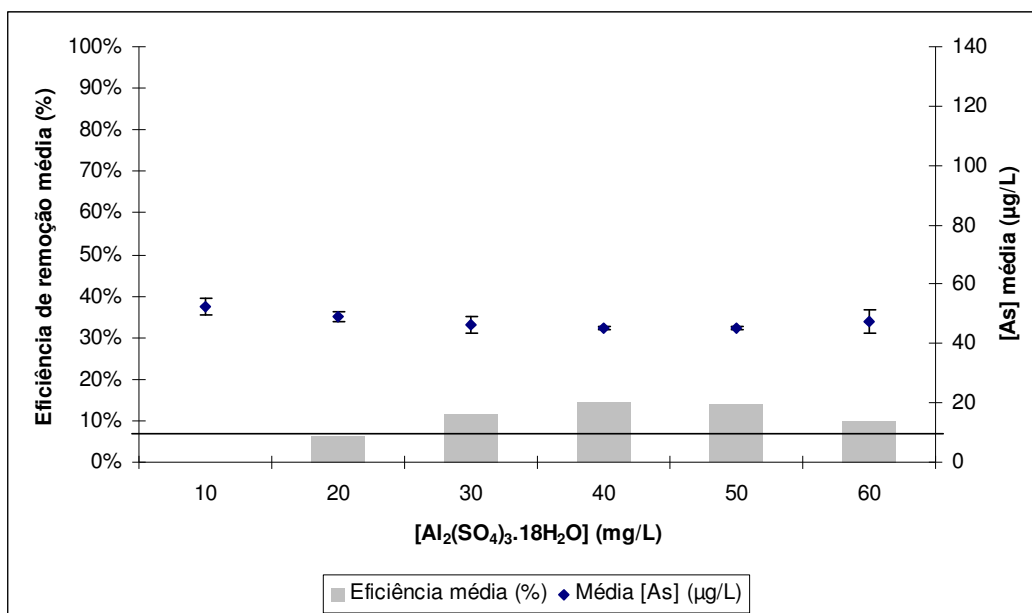


Figura 6.3 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 50 µg As/L

Pela análise da Figura 6.3, verifica-se que as eficiências de remoção aumentam a dose de agente coagulante, com excepção da dose de 60 mg/L, onde se registou um decréscimo da eficiência de remoção.

Tabela 6.5 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de *Jar-Test*, numa água contaminada com 75 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)
-	68,8	2,2	-
10	62,5	5,5	9,0
20	65,8	6,1	4,4
30	65,9	5,1	4,0
40	63,8	2,3	7,0
50	69,0	5,0	0,0
60	75,6	3,1	0,0

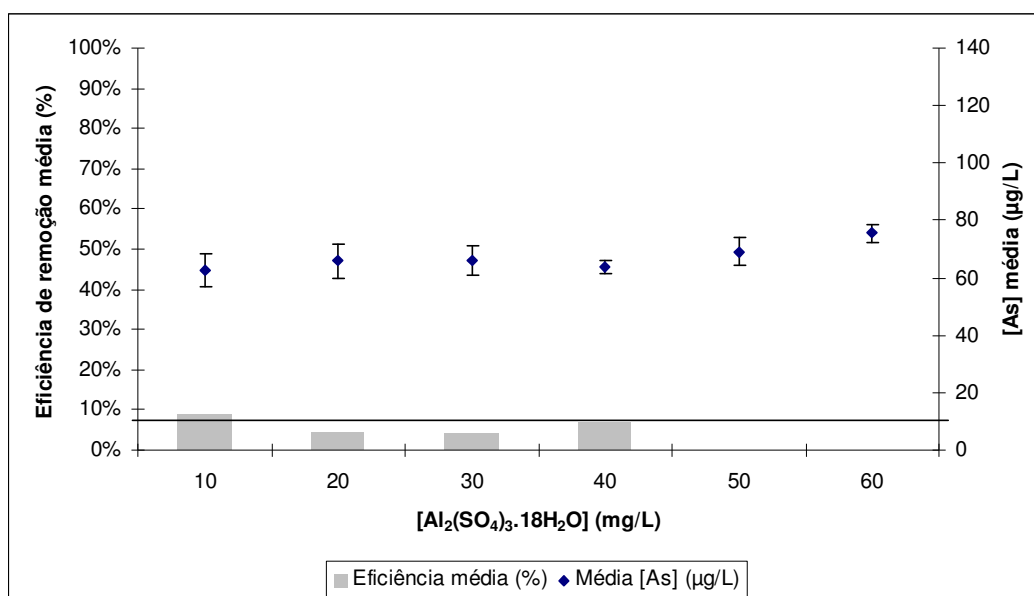


Figura 6.4 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 75 µg As/L

Contrariamente aos resultados anteriores, a eficiência de remoção nestas amostras decresceu com o aumento da dose de agente coagulante, tendo-se registado o máximo para a concentração mais baixa de sulfato de alumínio – 10 mg/L com eficiência de remoção de 9,2%, e o mínimo para a dose mais elevada de sulfato de alumínio – 60 mg/L com eficiência de remoção nula. Para as doses de agente coagulante intermédias (de 20 mg/L a 50 mg/L), o comportamento dos níveis de arsênio nas amostras e, consequentemente, das eficiências de remoção foi irregular.

Tabela 6.6 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsênio, após os ensaios de *Jar-Test*, numa água contaminada com 100 µg As/L

$[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)
-	108,0	2,2	-
10	104,3	6,1	3,3
20	101,4	4,3	6,0
30	101,3	4,7	6,1
40	99,4	3,4	7,9
50	97,9	3,9	9,3
60	99,4	1,6	7,9

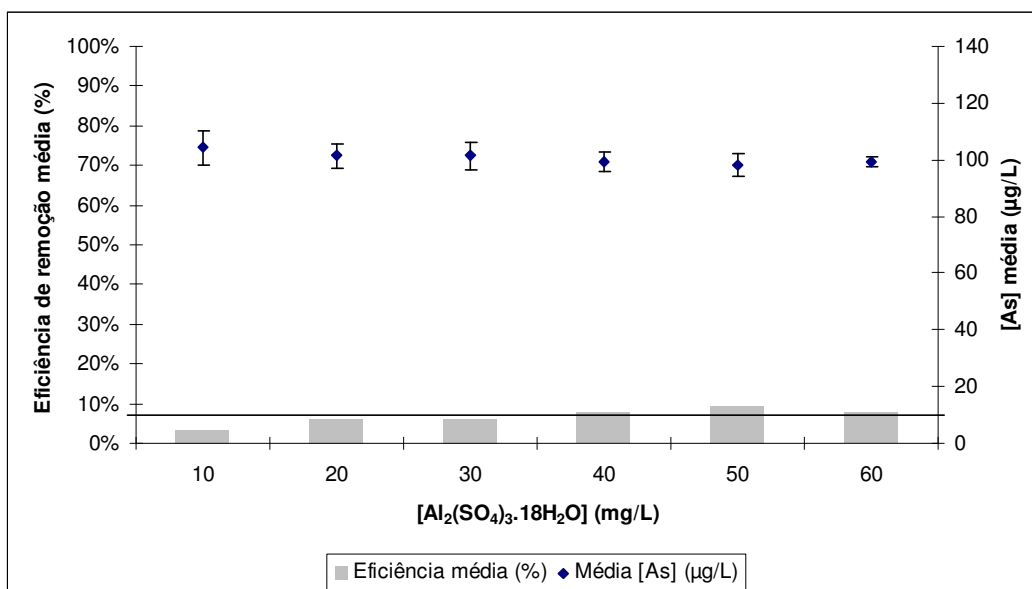


Figura 6.5 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 100 µg As/L

À medida que as doses de agente coagulante aumentam, verifica-se uma diminuição da concentração de arsênio nas amostras, traduzindo-se em eficiências de remoção crescentes, com exceção da dose de sulfato de alumínio máxima, 60 mg/L, onde, comparativamente aos valores da amostra com 50 mg/L de sulfato de alumínio, se registou uma ligeira diminuição na eficiência de remoção de arsênio. Assim, a eficiência de remoção mínima ocorreu para a dose de agente coagulante mais baixa, 10 mg/L, com 5,0% e a eficiência de remoção de arsênio máxima, 9,3%, corresponde aos 50 mg/L de sulfato de alumínio.

Tabela 6.7 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsênio, após os ensaios de Jar-Test, numa água contaminada com 140 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)
-	142,0	1,2	-
10	122,1	7,1	14,0
20	108,9	8,0	23,3
30	110,4	12,7	22,3
40	108,2	4,8	23,8
50	115,2	10,5	18,8
60	111,8	6,6	21,2

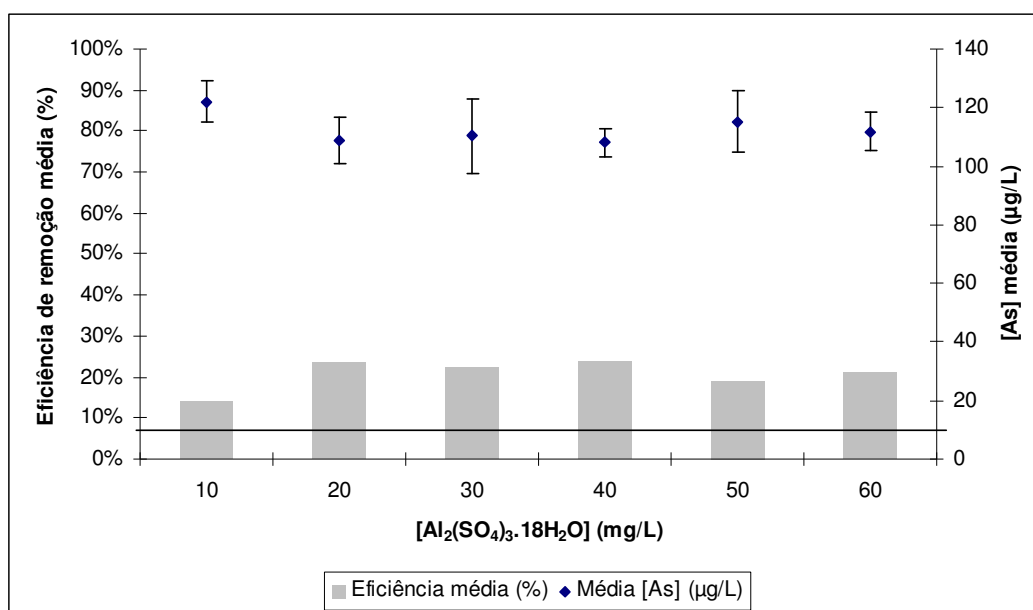


Figura 6.6 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 140 μg As/L

Neste ensaio, a variação das concentrações de arsénio e, naturalmente, das eficiências de remoção é bastante irregular. Da amostra relativa à dose de sulfato de alumínio de 10 mg/L para a amostra tratada com 20 mg/L registou-se um aumento na eficiência de remoção de arsénio de cerca de 10%. Na dose de 50 mg/L de sulfato de alumínio, ocorre um ligeiro decréscimo na eficiência de remoção relativamente à dose anterior (de 23,8% para 18,8%). Para as restantes concentrações de agente coagulante, as eficiências de remoção mantiveram-se próximas, entre 21,2% e 23,8%.

A eficiência de remoção mínima foi de 0,0% nos ensaios relativos à contaminação com arsénio de 25 e 75 μg/L, para as doses de sulfato de alumínio de 10 mg/L e 60 mg/L respectivamente. Por outro lado, a eficiência de remoção máxima atingida foi de cerca de 24% no ensaio com água contaminada com 140 μg As/L para a concentração de agente coagulante de 40 mg/L.

Em todos os ensaios realizados sem pré-oxidação, mesmo onde se obtiveram maiores eficiências de remoção, os níveis de arsénio atingidos são bastante superiores ao valor paramétrico indicado no DL 306/2007, de 27 de Agosto, 10 μg/L.

Na Tabela 6.8 apresentam-se as médias das eficiências de remoção de arsénio relativas a cada uma das concentrações de arsénio introduzidas nos ensaios realizados sem pré-oxidação.

Tabela 6.8 Concentrações de arsênio introduzidas usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias

[As]_{introduzida} (µg/L)	Eficiência de remoção média total (%)
25	3,1
50	9,6
75	5,2
100	7,1
140	20,6

Na Figura 6.7 pode-se observar a variação das eficiências de remoção médias relativas a cada ensaio sem pré-oxidação.

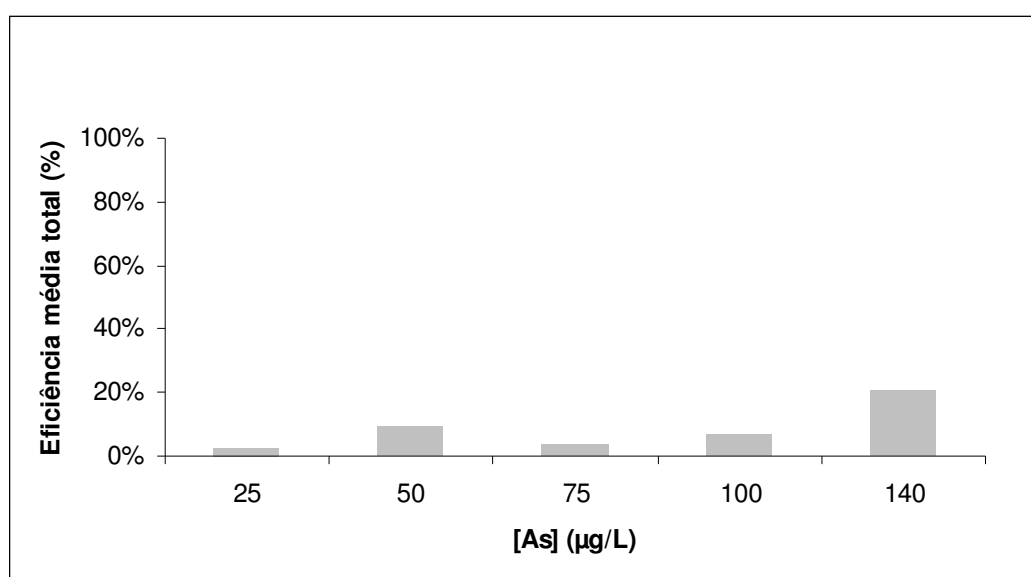


Figura 6.7 Concentrações de arsênio introduzidas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

No geral, verifica-se que as eficiências de remoção aumentam com o acréscimo das concentrações de arsênio nas amostras, ocorrendo a eficiência de remoção média mínima para a concentração de arsênio de 25 µg/L, com 3,1%, e o máximo para o ensaio com 140 µg As/L, com 20,6%. No ensaio relativo à concentração de arsênio de 50 µg/L a eficiência de remoção de arsênio foi superior à dos ensaios dos 75 e 100 µg As/L, embora a tendência pareça ser de aumento da eficiência de remoção com o aumento da concentração de arsênio na água a tratar.

Na Tabela 6.9 apresentam-se as médias das eficiências de remoção de arsênio relativas a cada uma das doses de agente coagulante usadas nos ensaios realizados sem pré-oxidação e respectivo gráfico (Figura 6.8).

Tabela 6.9 Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias

$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Eficiência total (%)
10	5,9
20	8,5
30	10,0
40	11,3
50	9,8
60	9,2

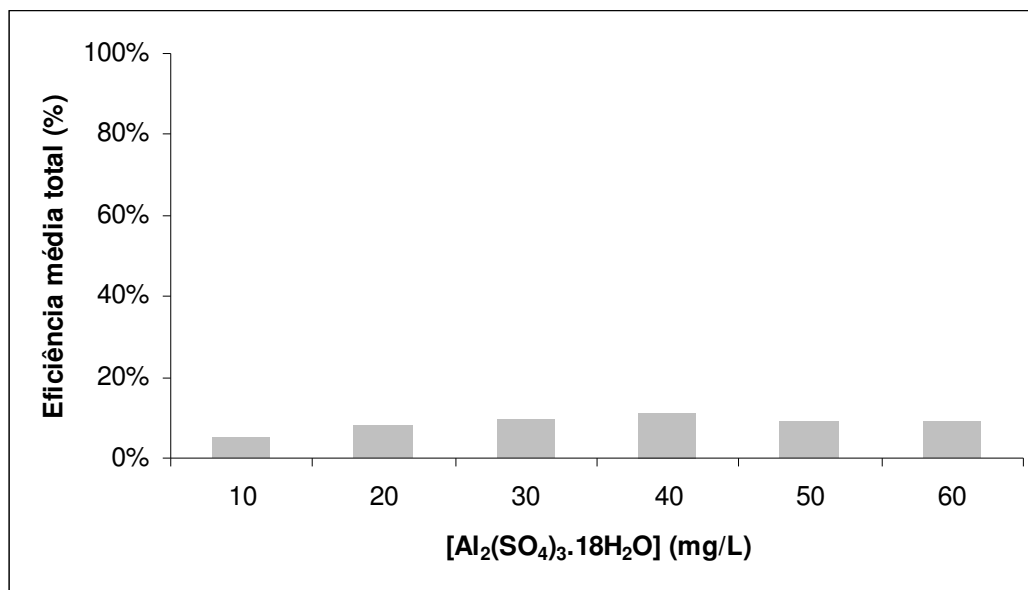


Figura 6.8 Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios sem pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

Nos ensaios relativos à remoção de arsénio sem pré-oxidação, as doses de agente coagulante que registaram maiores eficiências de remoção são as intermédias (30, 40 e 50 mg/L), com um máximo para a dose de 40 mg/L – 11,3%, embora as diferenças entre si sejam mínimas. A concentração de sulfato de alumínio que apresenta menores eficiências de remoção é a dose de 10 mg/L, com uma eficiência de remoção de 5,9%.

O pH da água antes da adição de agente coagulante, nas três réplicas efectuadas, encontrava-se dentro do intervalo referido na literatura como ideal para a coagulação-floculação usando sulfato de alumínio ($5,94 \leq \text{pH} \leq 6,43$). Após o tratamento, o pH das amostras manteve-se dentro da mesma gama de valores. Adicionalmente, a turvação da água após a coagulação-floculação, para todas as concentrações de agente coagulante e de arsénio, encontra-se abaixo do valor limite para águas de consumo de 1 NTU (ANEXO II – B).

De acordo com os resultados obtidos em todos os ensaios relativos à remoção de arsénio trivalente, por precipitação química, parece evidente a impossibilidade de considerar como

adequado este processo remoção de As(III). Sendo de referir que mesmo em situações de máximo de remoção (23,9%), o valor final de arsénio é muito mais elevado do que é contemplado na norma Nacional.

6.3.2. Ensaio com pré-oxidação

Nas Tabela 6.10 aTabela 6.13 encontram-se os valores médios dos resultados obtidos nos ensaios de *Jar-Test*, com pré-oxidação, realizados para determinar a concentração de arsénio e os respectivos gráficos (Figura 6.9 a 6.12). Os valores a negrito correspondem às concentrações de arsénio na água bruta contaminada após a pré-oxidação. A linha horizontal corresponde ao valor paramétrico de 10 µg As/L. No Anexo II – C apresentam-se os resultados obtidos em cada uma das três réplicas realizadas em cada ensaio com pré-oxidação.

Tabela 6.10 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de *Jar-Test* e a pré-oxidação, numa água contaminada com 25 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)	
			Global	CF*
-	23,5	1,6	-	-
10	17,0	2,6	32,0	27,5
20	8,8	0,6	65,0	62,8
30	4,1	1,7	83,6	82,4
40	1,9	0,6	92,6	92,0
50	1,1	0,4	95,8	95,4
60	0,6	0,5	97,5	97,2

* CF – Eficiência da coagulação-floculação.

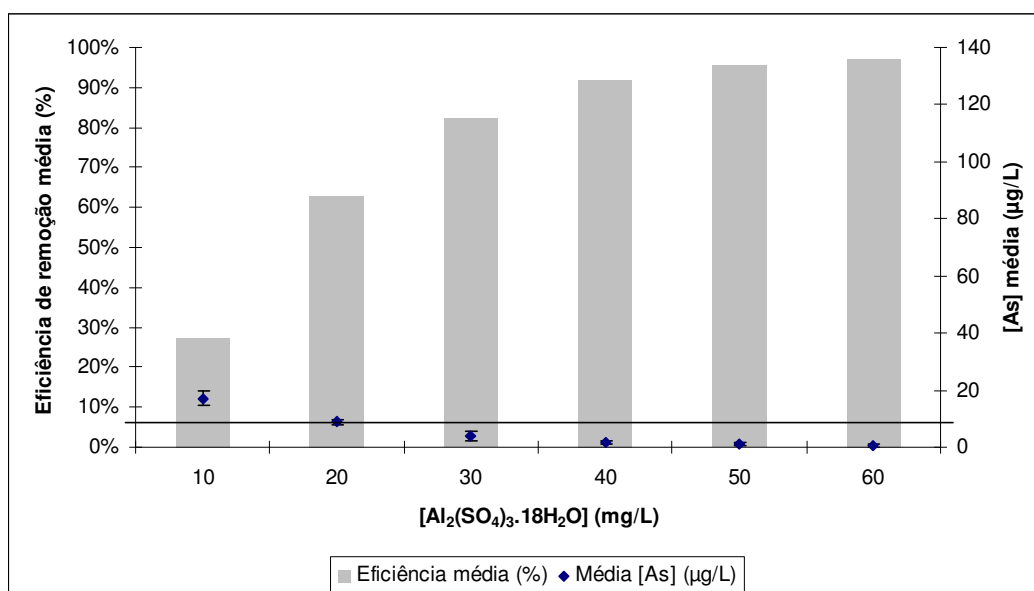


Figura 6.9 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 25 µg As/L

À medida que as concentrações de sulfato de alumínio aumentam, aumenta também a eficiência média de remoção de arsênio, sendo o valor mais baixo na eficiência de remoção (27,5%) relativo à dose de 10 mg/L de sulfato de alumínio. A partir da dose de 40 mg/L de agente coagulante os ganhos na eficiência de remoção são mínimos, tendo-se atingido um máximo de 97% para a dose de sulfato de alumínio de 60 mg/L. Contudo, o valor paramétrico de 10 µg/L é cumprido logo a partir da dose de agente coagulante de 20 mg/L.

Tabela 6.11 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsênio, após os ensaios de *Jar-Test* e a pré-oxidação, numa água contaminada com 50 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)	
			Global	CF*
-	38,8	3,6	-	-
10	28,7	0,9	42,5	25,6
20	13,3	1,3	73,4	65,7
30	7,2	0,7	85,6	81,3
40	1,4	0,7	97,2	96,4
50	0,5	0,3	99,0	98,8
60	0,7	0,6	98,6	98,3

* CF – Eficiência da coagulação-floculação.

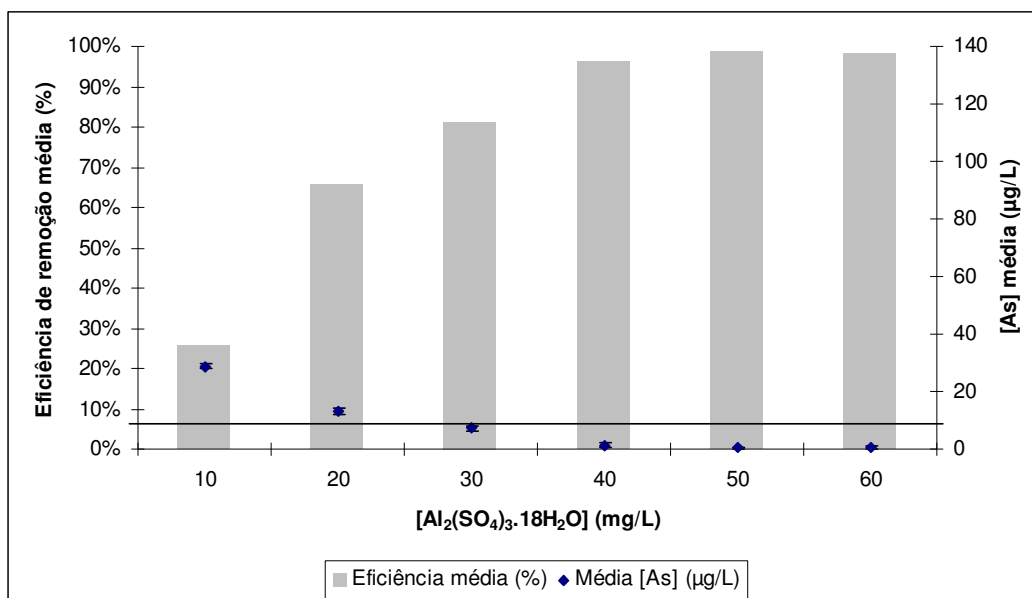


Figura 6.10 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsênio na água contaminada com 50 µg As/L

Pela análise da Figura 6.10 verifica-se que a eficiência de remoção apresenta uma evolução positiva com o aumento da dose de agente coagulante, sendo a eficiência mínima correspondente à concentração de sulfato de alumínio de 10 mg/L (25,6%) e máxima para a dose de 50 mg/L com 99,0%, embora a partir da dose de agente coagulante ≥ 40 mg/L as eficiências de remoção de arsênio sejam superiores a 90%. Na concentração de sulfato de alumínio de 60 mg/L ocorre uma ligeira descida da eficiência de remoção relativamente à amostra onde foi doseada 50 mg/L de agente coagulante. Mais uma vez, a partir da dose de agente coagulante de 40 mg/L, os ganhos na eficiência de remoção são mínimos, embora o valor paramétrico de 10 µg As/L seja cumprido a partir da dose de agente coagulante de 30 mg/L.

Tabela 6.12 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de *Jar-Test* e a pré-oxidação, numa água contaminada com 75 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)	
			Global	CF*
-	50,3	6,1	-	-
10	35,5	0,8	52,7	28,9
20	14,8	2,1	80,2	70,2
30	5,4	2,5	92,8	89,5
40	5,8	8,4	92,2	87,3
50	0,2	0,4	99,7	100,0
60	0,5	0,9	99,3	98,8

* CF – Eficiência da coagulação-floculação.

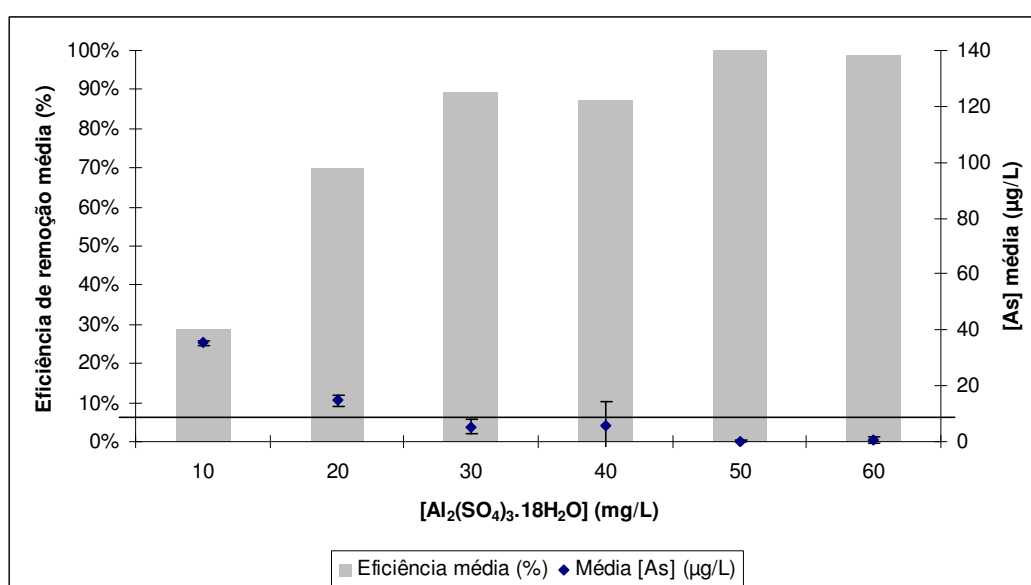


Figura 6.11 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 75 µg As/L

Embora com algumas flutuações, a tendência de aumento da eficiência de remoção de arsénio com o acréscimo de agente coagulante mantém-se neste ensaio. A eficiência de remoção mínima (28,9%) corresponde à dose de agente coagulante mais baixa e a eficiência de remoção mais elevada verificou-se na dose de sulfato de alumínio de 50 mg/L, com 100%. O valor paramétrico de 10 µg As/L é cumprido a partir da dose de agente coagulante de 30 mg/L.

Tabela 6.13 Resultados dos ensaios relativos à determinação da concentração de arsénio, após os ensaios de *Jar-Test* e a pré-oxidação, numa água contaminada com 175 µg As/L

[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Média [As] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)	Eficiência média (%)	
			Global	CF*
-	148,9	3,5	-	-
10	111,8	1,0	36,1	24,9
20	69,0	13,1	60,5	53,6
30	23,3	6,0	86,7	84,4
40	11,7	6,2	93,3	92,1
50	13,5	3,4	93,1	90,9
60	13,7	1,3	92,2	90,8

* CF – Eficiência da coagulação-floculação.

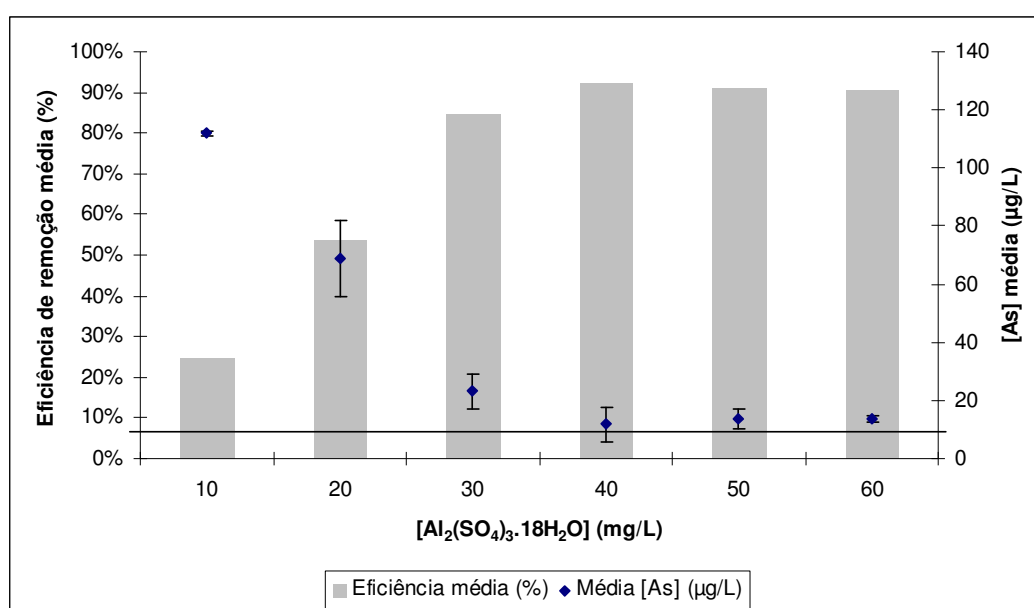


Figura 6.12 Eficiência de remoção média para cada uma das doses de agente coagulante e respectiva concentração média de arsénio na água contaminada com 175 µg As/L

Tal como nos ensaios anteriores, neste ensaio verificou-se que a tendência da eficiência de remoção é a mesma a partir da dose de agente coagulante de 30 mg/L, sendo superior a 80%. A eficiência mínima de remoção de arsénio (24,9%) corresponde à dose mais baixa de sulfato de alumínio, enquanto que a eficiência de remoção mais elevada (92,1%) se observou para a dose de agente coagulante de 40 mg/L.

Para concentração de arsénio de 175 µg/L, as doses de agente coagulante adicionadas foram insuficientes para promover uma remoção de arsénio para que a concentração deste elemento nas amostras cumpra o valor paramétrico de 10 µg/L, mesmo para as doses de agente coagulante onde se registaram maiores eficiências na remoção de arsénio.

As eficiências de remoção de arsénio variaram de cerca de 25% a 100%, tendo-se atingido o intervalo de 20 a 90% referido na literatura. Contudo, os valores indicados na literatura são

relativos aos processos de coagulação-floculação seguidos de filtração. Por outro lado, para o processo de coagulação-floculação seguida de sedimentação a eficiência de remoção indicada na Recomendação IRAR n.º 04/2005 é de 30%. Este valor foi claramente ultrapassado na maioria dos ensaios com pré-oxidação.

Na Tabela 6.14 apresentam-se as médias das eficiências de remoção de arsénio relativas a cada uma das concentrações de arsénio introduzidas nos ensaios realizados sem pré-oxidação.

Tabela 6.14 Concentrações de arsénio introduzidas usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

[As]_{introduzida} (µg/L)	Eficiência de remoção média total (%)
25	76,2
50	77,7
75	79,1
175	72,8

Na Figura 6.13 pode-se observar a variação das eficiências de remoção médias totais relativas a cada ensaio com pré-oxidação.

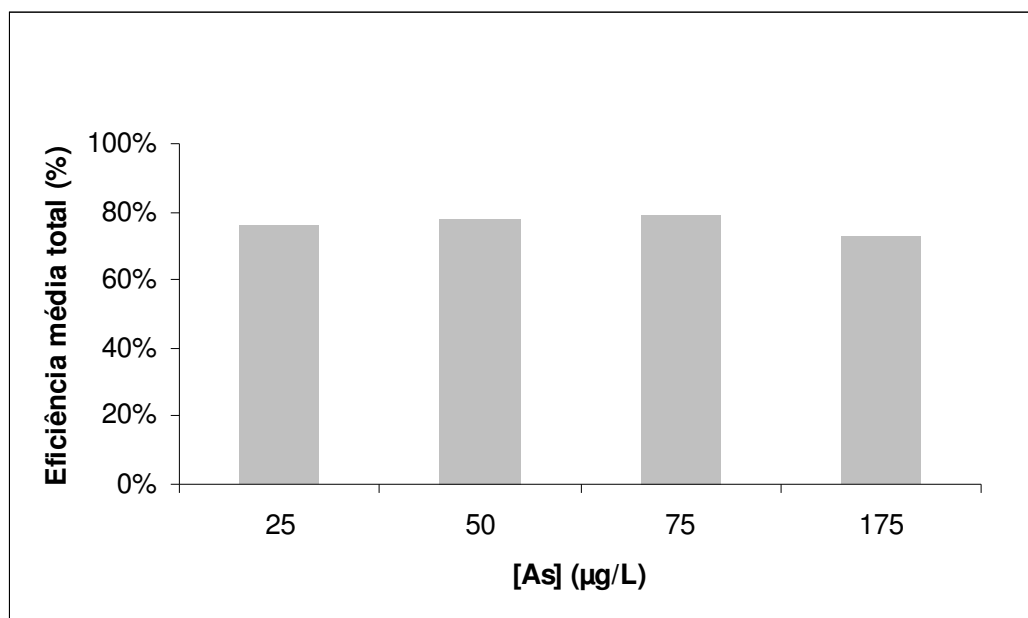


Figura 6.13 Concentrações de arsénio introduzidas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

Nos quatro ensaios realizados com pré-oxidação, a eficiência de remoção média é sempre superior a 70%, ocorrendo a eficiência de remoção média total de arsênio mínima para a concentração de 175 µg/L, embora as diferenças entre si sejam pouco significativas.

Com exceção do quarto ensaio, onde a concentração mínima de arsênio nas amostras atingido foi de 11,7 µg/L, nos restantes ensaios, embora não para toda as doses de agente coagulante, conseguiu-se cumprir o valor paramétrico de 10 µg/L.

Na Tabela 6.15 encontram-se as médias das eficiências de remoção de arsênio relativas a cada uma das doses de agente coagulante usadas nos ensaios realizados com pré-oxidação.

Tabela 6.15 Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

[Al₂(SO₄)₃.18H₂O] (mg/L)	Eficiência de remoção média total (%)
10	21,4
20	50,5
30	68,2
40	74,1
50	77,1
60	78,4

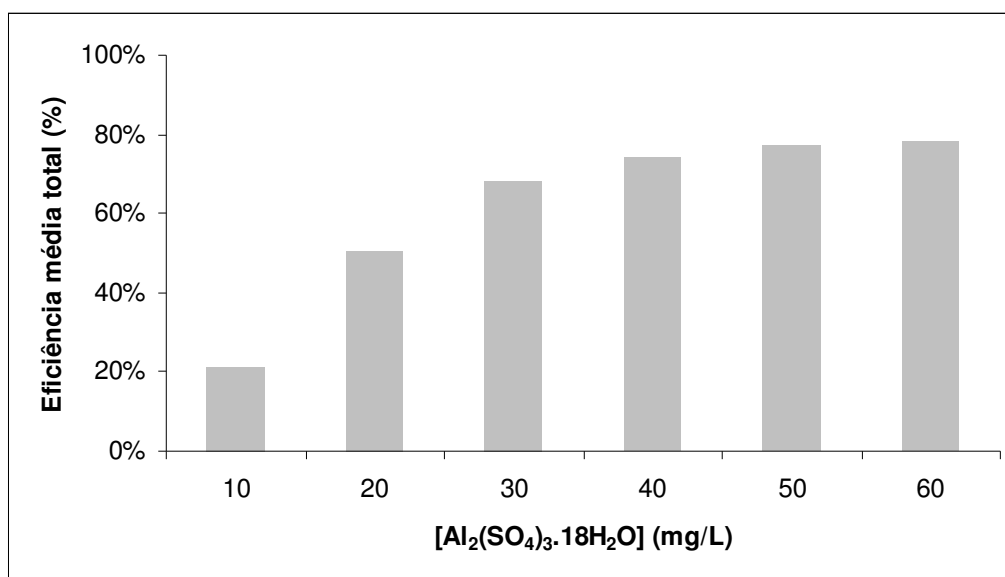


Figura 6.14 Doses de sulfato de alumínio usadas nos ensaios com pré-oxidação e respectivas eficiências de remoção médias totais

Pela análise da Figura 6.14, nos ensaios relativos à remoção de arsênio com pré-oxidação, observa-se um aumento da eficiência de remoção de arsênio com o acréscimo das doses de agente coagulante, sendo o mínimo de 21,4% para a concentração de sulfato de alumínio

de 10 mg/L e o máximo de 78,4% para a dose de 60 mg/L. As eficiências de remoção observadas nos ensaios com pré-oxidação parecem indicar que é viável recorrer à remoção de arsénio trivalente por precipitação química, quando o sistema de tratamento contempla uma etapa de pré-oxidação. Considerando-se que dosagens superiores ou iguais a 30 mg/L conduzem a valores inferiores a 10 µg/L.

6.3.2.1. Eficiência de remoção de arsénio na etapa de pré-oxidação

Na Tabela 6.16 são apresentadas as eficiências de remoção relativas à pré-oxidação e na Figura 6.15 pode-se observar a respectiva variação.

Tabela 6.16 Eficiência de remoção da pré-oxidação

[As] (µg/L)		Eficiência de remoção (%)
Introduzida	Pós pré-oxidação	
25	23,5	6,0
50	38,8	22,4
75	50,3	32,9
175	148,9	14,9

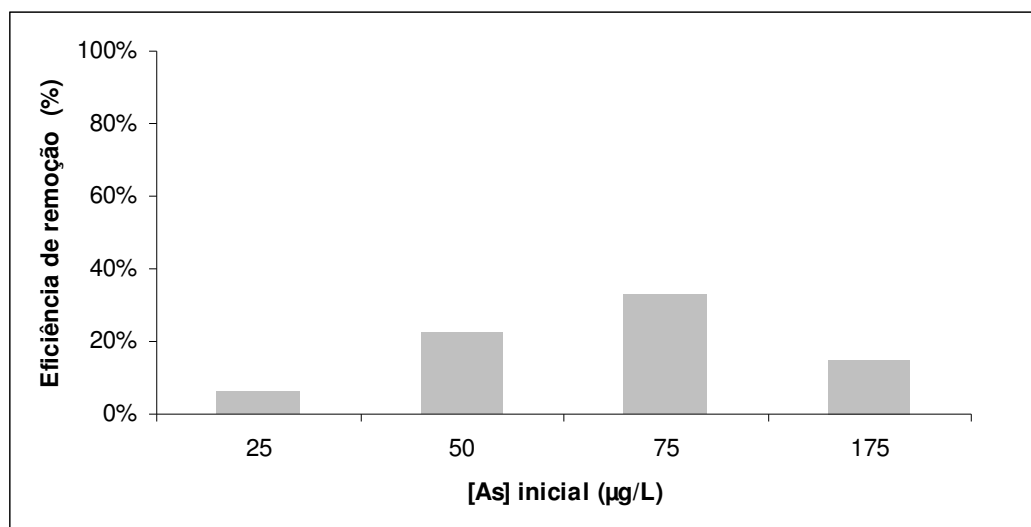


Figura 6.15 Eficiências de remoção de arsénio da pré-oxidação

Nos ensaios onde foi realizada uma pré-oxidação para oxidar o As(III) a As(V) ocorreu remoção de arsénio não só no processo de coagulação-floculação, mas também na própria pré-oxidação. A eficiência de remoção de arsénio mais elevada corresponde ao ensaio contaminado com 75 µg As/L e o mínimo ao ensaio com água contaminada com 25 µg As/L.

O pH da água após a pré-oxidação e antes da adição de sulfato de alumínio, nas três réplicas efectuadas, encontrava-se dentro do intervalo referido na literatura como ideal para a coagulação-floculação usando sulfato de alumínio ($5,93 \leq \text{pH} \leq 6,61$). Após a coagulação-

floculação, o pH das amostras manteve-se dentro da gama de valores. Do mesmo modo, a turvação da água após o tratamento, para todas as concentrações de agente coagulante e de arsénio, encontra-se abaixo do valor limite para águas de consumo de 1 NTU (ANEXO II – C).

6.3.3. Validação dos ensaios

Para que os ensaios realizados sejam válidos, é necessário que, após digestão de uma amostra do material de referência (DOLT-3) e determinação da concentração de arsénio presente nessa amostra, as concentrações de arsénio obtidas estejam dentro do intervalo de valores indicado no certificado do material de referência, $10,2 \pm 0,5$ mg As/Kg (Anexo III).

Na Tabela 6.17 encontram-se os resultados dos cinco ensaios realizados para validação do método e a média destes valores.

Tabela 6.17 Resultados dos ensaios relativos à validação do método

[As] (mg As/kg)	Desvio padrão (mg As/kg)
11,9	0,5
9,1	0,7
7,9	0,9
7,5	0,4
11,9	0,3
Valor médio	
9,6	2,1

Como a média obtida, $9,6 \pm 2,1$ mg As/Kg se encontra dentro do intervalo de valores indicado no material de referência, todos os ensaios foram considerados válidos.

7. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Por forma a cumprir o valor paramétrico de 10 µg As/L e salvaguardar a saúde humana é fundamental adequar o tratamento ao tipo de origem de água, uma vez que em águas subterrâneas o arsénio trivalente é mais comum, enquanto que o arsénio pentavalente está normalmente presente em águas superficiais.

Os ensaios realizados confirmam a importância de uma etapa de pré-oxidação a montante da coagulação-floculação na remoção de arsenito, uma vez que possibilitou o aumento significativo das eficiências de remoção, conseguindo-se atingir, nalguns ensaios, eficiências de remoção superiores a 90%. A própria pré-oxidação removeu uma fracção do arsénio presente em solução, embora os resultados indiquem que as eficiências de remoção pela pré-oxidação sejam dependentes da concentração inicial de arsénio na água.

A dose de sulfato de alumínio a partir da qual foi possível, em todos os ensaios com pré-oxidação com excepção da amostra contaminada com 175 µg/L, cumprir o valor paramétrico de 10 µg As/L foi a de 30 mg/L. Para a amostra contaminada com 175 µg As/L nunca se atingiu o valor paramétrico, mesmo com a dose mais elevada de sulfato de alumínio, provavelmente devido às doses de agente coagulante não serem suficientemente elevadas para a concentração de arsénio a remover. Por outro lado, observou-se que, para a mesma dose de sulfato de alumínio, quanto maior a contaminação de arsénio, maior a eficiência de remoção alcançada. Deste modo, os factores mais importantes na remoção de arsénio nos ensaios efectuados parecem ser a espécie de arsénio em solução, isto é, se se trata de arsenito ou de arseniato, a dose de agente coagulante utilizada e a concentração de arsénio inicial na água bruta.

Os resultados obtidos nos ensaios relativos à avaliação da adição de arsénio à água pelo agente coagulante sulfato de alumínio não foram totalmente conclusivos, no entanto parecem indicar que este não contribui para o aumento da concentração deste elemento na água, mas sim para a sua remoção.

Por limitação de tempo, não foi possível estudar em profundidade a remoção de arsénio alterando as condições experimentais e parâmetros de trabalho, além dos apresentados. Deste modo, e na sequência do trabalho realizado, considera-se que seria interessante estudar os seguintes pontos:

- variação da concentração do agente oxidante utilizado;
- realização da pré-oxidação recorrendo a diferentes agentes oxidantes;
- realização de ensaios de remoção de arsénio por coagulação-floculação utilizando outros agentes coagulantes;
- análise das eficiências de remoção variando o pH da água;
- estudo da influência de outros elementos presentes na água;
- estudo de uma maior gama de concentrações de arsénio na água a tratar;
- realização de uma filtração após a coagulação-floculação para estudar a influência deste procedimento na remoção de arsénio.

Tendo em conta os impactes do arsénio no ambiente e, por consequência, na saúde humana, seria importante analisar os potenciais efeitos dos resíduos sólidos e líquidos resultantes da remoção de arsénio das águas para consumo humano. Seria, também, interessante a avaliação económica da possibilidade de recuperar arsénio dos resíduos gerados para fins industriais.

Para além de avaliar custos relativos à remoção de arsénio, seria ainda interessante estudar a componente social associada ao arsénio, isto é, a real percepção da população para um problema que embora não seja visível, existe.

8. Bibliografia

- Ahamed, S., Sengupta, M. K., Mukherjee, A., Hossain, M. A., Das, B., Nayak, B., Pal, A., Mukherjee, S. C., Pati, S., Dutta, R. N., Chatterjee, G., Mukherjee, A., Srivastava, R. e Chakraborti, D. (2006). *Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in upper and middle Ganga plain, India: A severe danger*. Science of the Total Environment. 370: 310-322.
- American Public Health Association (1998). *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. Em: Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. (eds.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 19^a Ed.
- BGS & BGS (2001). *Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh*. Vol 1: Summary. Em: D. G. Kinniburgh e P. L. Smedley (eds), BGS Technical Report WC/00/09.
- Chakraborti, D., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, U. K., Sengupta, M. K., Lodh, D., Chanda, C. R., Saha, K. S. e Mukherjee, S. C. (2002). *Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned?* Talanta. 58: 3-22.
- Chen, C. J., Wang, S. L., Chiou, J. M., Tseng, C. H., Chiou, H. Y., Hsueh, Y. M., Chen, S. Y., Wu, M. M. e Lai, M. S. (2007). *Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review*. Toxicology and Applied Pharmacology. 222: 298-304.
- Chou, C. H. S. J. e De Rosa, C. T. (2003). *Case studies – Arsenic*. International Journal of Hygiene and Environmental Health. 206: 381-386.
- Edlstein, D. L. (1997). *Arsenic*. U.S. Geological Survey – Mineral Community Summaries.
- Figueira, R., Sérgio, C., Lopes, J. L. e Sousa, A. J. (2007). *Detection of exposition risk to arsenic in Portugal assessed by air deposition in biomonitors and water contamination*. International Journal of Hygiene and Environmental Health. 210: 393-397.
- Garelick, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. e Priest, N. D. (2005). *Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters*. J Soils & Sediments. 5 (3): 182-190.

- Hamilton, E. I. (1995). *Book reviews – Arsenic in the environment Part I: Cycling and characterization; Part II: Human health and ecosystem effects*. The Science of Total Environment. 164: 237-239.
- Hossain, M. F. (2006). *Arsenic contamination in Bangladesh – An overview*. Agriculture, Ecosystems and Environment. 113: 1-16.
- Jain, C. K. e Ali, I. (2000). *Arsenic: Ocurrence, toxicity and speciation techniques*. Water Research. Vol. 34, n.º 17: 4304-4312.
- Kartinen, E. O. Jr. e Martin, C. J. (1995). *An overview of arsenic removal processes*. Desalination. 103: 79-88.
- Mandal, B. e Suzuki, K. T. (2002). *Arsenic round the world: A review*. Talanta. 58: 201-235.
- Mendes, B. e Oliveira, J. F. S. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. 1ª Edição. Lidel. Lisboa.
- Michon, J., Deluchat, V., Shukry, R. A., Dagot, C. e Bollinger, J. C. (2007). *Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water*. Talanta. 71: 479-485.
- Mondal, P., Majunder, C. B. e Mohanty, B. (2006). *Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments*. Journal of Hazardous Materials. B137: 464-479.
- Ng, J. C., Wang, J. e Shrain, A. (2003). *A global health problem caused by arsenic from natural sources*. Chemosphere. 52: 1353-1359.
- Paul, B. K. (2004). *Arsenic contamination awareness among the rural residents in Bangladesh*. Social Science & Medicine. 59: 1741-1755.
- PEAASAR II – Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2007 – 2013. 1ª Edição, 2007. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- RASARP 2006 – Relatório Anual do Sector de Águas e Resíduos em Portugal. Volume 1: Caracterização geral do sector.

- RASARP 2006 – Relatório Anual do Sector de Águas e Resíduos em Portugal. Volume 4: Controlo da qualidade da água para consumo humano.

- Rasmussen, L. e Andersen, K. J. (2003). *Environmental health and human exposure assessment*. Em: OMS e UNICEF. Arsenic in drinking water. IWA, Londres, 67 – 168.

- Recomendação IRAR n.º 04/2005: Controlo do arsénio na água para consumo humano.

- Smith, A. H. e Smith, M. M. H. (2004). *Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure*. Toxicology. 198: 39-44.

- Stender, A. S., Giem, L. A., Bunte, M. C., Burns, C. L., Odom, L. D., Fitzpatrick, D. S., Biorn, C. J. e Smith, E. T. (2000). *Determination of arsenic in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. An undergraduate instrumental analysis laboratory*. Chem. Educator. 5: 321-323.

- U.S. Environmental Protection Agency (1999). *Analytical methods support – Document for arsenic in drinking water*.

- U.S. Environmental Protection Agency (2000a). *Proposed arsenic in drinking water rule: Regulatory impact analysis*.

- U.S. Environmental Protection Agency (2000b). *Arsenic occurrence in public drinking water supplies*.

- U.S. Environmental Protection Agency (2001c). *National primary drinking water regulations; arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring: Regulatory impact analysis*.

- Vaclavikova, M., Gallios, G. P., Hredzak, S. e Jakabsky, S. (2007). *Removal of arsenic from water streams: An overview of available techniques*. Clean Technologies and Environmental Policy. Vol. 10, n.º 1: 89-95.

- Wee, H. Y. (2003). *Charaterization and stabilization of arsenic in water treatment residuals*. Tese de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Texas A&M, 6-8 pp.

- World Health Organisation (1981). *Environmental health criteria, 18: Arsenic*. World Health Organisation, Geneva.

- World Health Organisation (2001a). *Environmental health criteria, 224: Arsenic and arsenic compounds*. 2ª Edição. World Health Organisation, Geneva.
- World Health Organisation (2001b). *Arsenic in drinking water. Fact sheet n.º 210*. World Health Organisation, Geneva.

Outras Fontes

Legislação Consultada

- Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 – I Série A (1998-08-01). Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 68/99, de 11 de Março. Diário da República nº 59/99 – I Série A (1999-03-11). Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 506/99, de 20 de Novembro. Diário da República nº 271/99 – I Série A (1999-11-20). Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de Agosto. Diário da República nº 192 – I Série A (2000-08-21). Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Decreto-Lei 243/2001, de 5 de Setembro. Diário da República nº 206 – I Série A (2001-09-05). Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Decreto-Lei 112/2002, de 17 de Abril. Diário da República nº 90 – I Série A (2002-04-17). Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 103/2003, de 23 de Maio. Diário da República nº 119 – I Série A (2003-05-23). Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 261/2003, de 21 de Outubro. Diário da República nº 244 – I Série A (2003-10-21). Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro. Diário da República nº 249 – I Série A (2005-12-29). Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

- Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto. Diário da República nº 164 – I *Série A* (2007-08-27). Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.
- Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000 (Directiva-Quadro da Água).
- Portaria n.º 462/2000, de 25 de Março. Diário da República nº 72 – II *Série* (2000-03-25). Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

Endereços Electrónicos Consultados

- Abernathy, C. (2001). *Chapter 3: Exposure and health effects*. Em: A. Morgan (ed.), United States Environmental Protection Agency, Washington D. C. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em: <www.who.int>.
- Alaerts, G. J., Khouri, N. e Kabir, B. (2001). *Chapter 8: Strategies to mitigate arsenic contamination of water supply*. United States Environmental Protection Agency, Washington D. C. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em: <www.who.int>.
- Amethyst Galleries (2008). Consultado a 15 de Setembro de 2008. Disponível em: <<http://mineral.galleries.com>>.
- Calvert, J. B. (2004). *Arsenic*. Consultado a 4 de Fevereiro de 2008. Disponível em <<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/arsenic.htm>>.
- D'Azevedo, R. T. (2000). *Tecnologias de tratamento de água de abastecimento*. Consultado a 21 de Agosto de 2008. Disponível em: <<http://www.naturlink.pt/canais/Artigo.asp?iArtigo=14042&iLingua=1>>.
- Gontijo, B. e Bittencourt, F. (2005). *Arsênio: uma revisão histórica*. Anais Brasileiros de Dermatologia, Rio de Janeiro. Vol. 80, n.º 1. Consultado a 10 de Setembro de 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0365-0596005000100014&lng=en&nrm=iso>.
- Hussain, M. T. e Bridge, T. E. (2006). *Chapter 2: Understanding the causes of and the permanent solutions for groundwater arsenic poisoning in Bangladesh*. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em: <www.who.int>.

- Instituto da Água. União Europeia – Legislação Comunitária no domínio da água. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Consultado a 24 de Fevereiro de 2008. Disponível em: <www.inag.pt>.

- Johnston, R., Heijnen, H. (2002). *Safe water technology for arsenic removal*. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em: <<http://www.unu.edu/env/Arsenic/Han.pdf>>.

- Johnston, R., Heijnen, H. e Wurzel, P. (2002). *Safe water technology*. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em:
<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/arsenicun6.pdf>.

- Kinniburgh, D. G. e Smedley, P. L. (2005). *Chapter 1: Sources and behaviour of arsenic in natural waters*. United States Environmental Protection Agency, Washington D. C. Consultado a 10 de Março de 2008. Disponível em: <www.who.int>.

- Mineralogy Database (2008). Consultado a 15 de Setembro de 2008. Disponível em: <www.mindat.org>.

- Morgada, M. E., Mateu, M., Bundschuh, J. e Litter, M. I. (2008). *Arsenic in the Iberoamerican region. The IBEROARSEN Network and a possible economic solution for arsenic removal in isolated rural zones*. Revista Electrónica de Ciências da Terra – Sociedade Geológica de Portugal. Vol. 5, n.º 5. Consultado a 10 de Agosto de 2008. Disponível em: <<http://e-terra.geopor.pt>>.

- Nave, C. R. (2006). Hyperphysics: *Arsenic*. Consultado a 4 de Fevereiro de 2008. Disponível em <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/as.html#c1>>.

- Rahaman, M. M., Sengupta, M. K., Ahamed, S., Chowdhury, U. K., Lodh, D., Hossain, A., Das, B., Roy, N., Saha, K. C., Palit, S. K. e Chakraborti, D. (2004). *Arsenic contamination of groundwater and its health impact on residents in a village in West Bengal, India*. Boletim da Organização Mundial de Saúde, Geneva. Vol. 83, n.º 1. Consultado a 17 de Setembro de 2008. Disponível em < http://www.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0042-96862005000100014&lng=e&nrm=iso&tlng=e>.

- Worldbank (2005). Consultado a 15 de Setembro de 2008. Disponível em: <<http://siteresources.worldbank.org/INTSAREGTOPWATRES/Resources/WLD33757.jpg>>.

ANEXOS

Anexo I

Absorvâncias dos padrões das rectas de
calibração e das amostras

Ver anexo intitulado de anexo1_absorvências

Anexo II

Resultados Completos dos Ensaaios

Anexo II – A

Adição de Arsénio

- Réplica 1

Amostra bruta:

[As]: $1,354 \pm 0,507 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 60 mg/L em CaCO_3

pH: 5,98

Turvação (NTU): 9,42/11,25/9,87

Tabela II.1 Resultado do ensaio sem contaminação – Réplica 1

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mL)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	[Arsénio] _{corrigida} ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
7.1	10	-	0,2	5,77	-	0,704	0,704	0,207
8.1	20	-	0,4	6,16	-	-0,045	0	0,250
9.1	30	-	0,6	6,16	-	-0,480	0	0,361
10.1	40	-	0,8	6,18	-	-1,318	0	0,210
11.1	50	-	1,0	6,20	-	-0,459	0	0,288
12.1	60	-	1,2	6,20	-	-0,835	0	0,171
13.1	70	1,1	1,4	6,15	0,33/0,36/0,32	-1,357	0	0,676
14.1	80	1,5	1,6	6,08	0,51/0,27/0,35	-1,530	0	0,402
15.1	100	2,2	2,0	5,98	0,35/0,46/0,31	-1,396	0	0,583
16.1	120	3,0	2,4	6,07	0,34/0,35/0,31	-1,423	0	0,490
17.1	140	3,7	2,8	6,11	0,49/0,57/0,36	-1,107	0	0,397
18.1	160	4,4	3,2	6,12	0,21/0,32/0,28	-1,232	0	0,785

- Réplica 2

Amostra bruta:

[As]: $0,974 \pm 0,259 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 55 mg/L em CaCO_3

pH: 6,30

Turvação (NTU): 3,54/5,12/4,01

Tabela II.2 Resultado do ensaio sem contaminação – Réplica 2

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mL)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	[Arsénio] _{corrigida} ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
7.2	10	-	0,2	5,82	-	0,178	0,178	0,088
8.2	20	-	0,4	6,05	-	-0,922	0,000	0,263
9.2	30	-	0,6	6,19	-	-0,853	0,000	0,174
10.2	40	-	0,8	6,15	-	-1,067	0,000	0,537
11.2	50	-	1,0	6,18	-	-0,841	0,000	0,432
12.2	60	-	1,2	6,20	-	-0,776	0,000	0,482
13.2	70	1,5	1,4	6,23	0,27/0,22/0,18	-1,014	0,000	0,548
14.2	80	1,8	1,6	6,25	0,12/0,13/0,16	-	-	-
15.2	100	2,6	2,0	6,24	0,25/0,24/0,22	-1,269	0,000	0,090
16.2	120	3,3	2,4	6,32	0,16/0,16/0,16	-	-	-
17.2	140	4,1	2,8	6,37	0,21/0,19/0,20	-0,891	0,000	0,045
18.2	160	4,8	3,2	6,42	0,26/0,22/0,17	-1,373	0,000	0,373

- Réplica 3

Amostra bruta:

[As]: $1,004 \pm 0,055 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 55 mg/L em CaCO_3

pH: 5,79

Turvação (NTU): 3,88/4,82/4,15

Tabela II.3 Resultado do ensaio sem contaminação – Réplica 3

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mL)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	[Arsénio] _{corrigida} ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
7.3	10	-	0,2	5,77	-	0,407	0,407	0,145
8.3	20	-	0,4	6,16	-	-0,171	0	0,160
9.3	30	-	0,6	6,16	-	-0,584	0	0,230
10.3	40	-	0,8	6,18	-	-0,549	0	0,194
11.3	50	-	1,0	6,20	-	-0,938	0	0,129
12.3	60	-	1,2	6,20	-	-	-	-
13.3	70	1,4	1,4	6,15	0,37/0,34/0,31	-1,656	0	0,287
14.3	80	1,8	1,6	6,08	0,39/0,35/0,35	-1,242	0	0,123
15.3	100	2,5	2,0	5,98	0,41/0,26/0,26	-1,304	0	0,122
16.3	120	3,2	2,4	6,07	0,23/0,28/0,27	-1,146	0	0,638
17.3	140	4,0	2,8	6,11	0,60/0,58/0,55	-1,368	0	0,130
18.3	160	4,7	3,2	6,12	0,43/0,46/0,37	-1,520	0	0,173

Anexo II – B

Remoção de Arsénio (III) sem pré-oxidação

Água contaminada com Arsênio (25 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 26,263 ± 0,878 µg As/L

Alcalinidade: 64 mg/L em CaCO₃

pH: 5,94

Turvação (NTU): 5,83/5,89/4,50

**Tabela II.4 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
25 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
1.1	10	0,2	5,72	0,19/0,27/0,19	28,634	2,427
2.1	20	0,4	5,82	0,30/0,21/0,34	25,816	0,539
3.1	30	0,6	5,93	0,11/0,14/0,11	24,213	0,349
4.1	40	0,8	5,94	0,14/0,12/0,07	24,559	0,038
5.1	50	1,0	5,96	0,23/0,16/0,16	25,016	0,032
6.1	60	1,2	5,98	0,18/0,12/0,20	23,333	0,242

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 24,761 ± 0,647 µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,15

Turvação (NTU): 5,83/5,89/4,50

**Tabela II.5 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
25 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
1.2	10	0,2	6,06	0,25/0,25/0,24	28,514	0,020
2.2	20	0,4	6,12	0,16/0,22/0,22	24,919	0,052
3.2	30	0,6	6,20	0,35/0,19/0,13	24,502	0,393
4.2	40	0,8	6,21	0,15/0,17/0,17	25,419	0,953
5.2	50	1,0	6,21	0,28/0,61/0,22	25,622	0,524
6.2	60	1,2	6,20	0,14/0,23/0,38	22,663	0,982

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: 25,488 ± 0,455 µg As/L

Alcalinidade: 66 mg/L em CaCO₃

pH: 6,43

Turvação (NTU): 6,47/6,84/5,08

**Tabela II.6 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
25 µg/L – Réplica 3**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
1.3	10	0,2	5,67	0,25/0,18/0,22	27,009	0,868
2.3	20	0,4	5,79	0,19/0,15/0,28	25,819	0,329
3.3	30	0,6	5,88	0,43/0,34/0,25	25,069	1,055
4.3	40	0,8	5,90	0,15/0,16/0,16	24,501	0,058
5.3	50	1,0	5,92	0,10/0,09/0,10	23,623	0,638
6.3	60	1,2	5,95	0,17/0,20/0,13	25,294	1,234

Água contaminada com Arsênio (50 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 55,224 ± 1,531 µg As/L

Alcalinidade: 68 mg/L em CaCO₃

pH: 6,08

Turvação (NTU): 12,1/9,54/6,17

**Tabela II.7 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
50 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
7.1	10	0,2	5,82	0,20/0,22/0,21	55,757	0,448
8.1	20	0,4	6,04	0,44/0,28/0,41	47,332	0,613
9.1	30	0,6	6,17	0,32/0,39/0,24	43,627	0,813
10.1	40	0,8	6,20	0,28/0,39/0,17	45,880	0,272
11.1	50	1,0	6,25	0,64/0,31/0,23	45,216	0,061
12.1	60	1,2	6,25	0,18/0,13/0,17	44,345	0,962

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 50,374 ± 0,069 µg As/L

Alcalinidade: 69 mg/L em CaCO₃

pH: 6,32

Turvação (NTU): 9,57/7,77/9,94

**Tabela II.8 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
50 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
7.2	10	0,2	5,79	0,25/0,23/0,21	51,299	0,733
8.2	20	0,4	5,92	0,18/0,17/0,19	49,202	1,446
9.2	30	0,6	5,98	0,32/0,31/0,26	48,910	0,881
10.2	40	0,8	6,04	0,34/0,41/0,33	44,336	1,317
11.2	50	1,0	6,03	0,52/0,74/0,33	45,917	0,183
12.2	60	1,2	6,06	0,53/0,39/0,37	45,712	0,655

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $52,468 \pm 1,514$ µg As/L

Alcalinidade: 69 mg/L em CaCO₃

pH: 6,40

Turvação (NTU): 12,0/9,93/6,60

**Tabela II.9 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
50 µg/L – Réplica 3**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
7.3	10	0,2	6,11	0,26/0,30/0,23	50,731	0,209
8.3	20	0,4	6,18	0,19/0,19/0,18	50,893	0,053
9.3	30	0,6	6,22	0,27/0,25/0,28	46,543	0,424
10.3	40	0,8	6,20	0,44/0,55/0,32	45,370	0,571
11.3	50	1,0	6,20	0,32/0,49/0,47	44,440	0,478
12.3	60	1,2	6,21	0,52/0,59/0,41	51,810	4,479

Água contaminada com Arsénio (75 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 71,104 ± 2,896 µg As/L

Alcalinidade: 68 mg/L em CaCO₃

pH: 6,04

Turvação (NTU): 10,8/7,43/5,22

**Tabela II.10 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
75 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
13.1	10	0,2	6,26	0,25/0,23/0,23	60,510	0,268
14.1	20	0,4	6,31	0,17/0,18/0,15	66,508	3,388
15.1	30	0,6	6,28	0,28/0,50/0,37	61,027	0,811
16.1	40	0,8	6,30	0,15/0,13/0,14	61,657	1,014
17.1	50	1,0	5,79	0,49/0,49/0,52	65,680	4,332
18.1	60	1,2	6,24	0,29/0,35/0,22	75,828	0,294

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 66,728 ± 1,329 µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,14

Turvação (NTU): 10,2/8,66/7,62

**Tabela II.11 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com 75 µg/L –
Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
13.2	10	0,2	6,31	0,22/0,25/0,31	58,275	1,027
14.2	20	0,4	6,33	0,18/0,25/0,19	59,287	0,073
15.2	30	0,6	6,33	0,40/0,39/0,24	71,267	1,387
16.2	40	0,8	6,28	0,16/0,13/0,14	66,240	3,504
17.2	50	1,0	6,34	0,74/0,66/0,62	66,688	3,006
18.2	60	1,2	6,29	0,22/0,64/0,25	72,415	0,628

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $68,465 \pm 0,814 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 66 mg/L em CaCO_3

pH: 6,37

Turvação (NTU): 11,0/7,73/6,13

**Tabela II.12 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
75 $\mu\text{g/L}$ – Réplica 3**

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
13.3	10	0,2	6,07	0,28/0,36/0,28	68,761	0,887
14.3	20	0,4	6,16	0,27/0,19/0,21	71,503	3,829
15.3	30	0,6	6,24	0,20/0,18/0,18	65,330	3,555
16.3	40	0,8	6,23	0,21/0,24/0,18	63,583	0,704
17.3	50	1,0	6,18	0,30/0,22/0,28	74,756	0,175
18.3	60	1,2	6,16	0,27/0,22/0,25	78,501	0,209

Água contaminada com Arsênio (100 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 110,141 ± 1,133 µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,02

Turvação (NTU): 8,16/10,1/7,88

**Tabela II.13 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
100 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
19.1	10	0,2	5,83	0,16/0,16/0,16	100,712	0,303
20.1	20	0,4	6,02	0,19/0,15/0,14	100,893	0,385
21.1	30	0,6	6,07	0,12/0,12/0,10	99,829	0,431
22.1	40	0,8	6,11	0,10/0,12/0,11	95,576	1,443
23.1	50	1,0	6,13	0,11/0,16/0,10	101,733	0,479
24.1	60	1,2	6,14	0,16/0,16/0,12	97,531	0,037

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 108,000 ± 1,152 µg As/L

Alcalinidade: 68 mg/L em CaCO₃

pH: 6,27

Turvação (NTU): 9,60/9,17/4,94

**Tabela II.14 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
100 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
19.2	10	0,2	6,33	0,15/0,10/0,20	100,948	1,130
20.2	20	0,4	6,37	0,15/0,17/0,14	97,398	0,988
21.2	30	0,6	6,37	0,13/0,14/0,11	97,459	1,069
22.2	40	0,8	6,36	0,15/0,13/0,12	100,662	1,571
23.2	50	1,0	6,40	0,18/0,11/0,11	93,882	0,014
24.2	60	1,2	6,39	0,15/0,13/0,15	100,227	0,106

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $105,808 \pm 0,973 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 66 mg/L em CaCO_3

pH: 6,32

Turvação (NTU): 9,94/7,70/5,55

**Tabela II.15 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
100 $\mu\text{g/L}$ – Réplica 3**

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
19.3	10	0,2	6,21	0,20/0,21/0,20	111,328	0,368
20.3	20	0,4	6,25	0,16/0,18/0,16	105,944	1,514
21.3	30	0,6	6,21	0,13/0,14/0,13	106,575	0,542
22.3	40	0,8	6,22	0,19/0,14/0,16	101,942	0,129
23.3	50	1,0	6,28	0,10/0,14/0,10	98,207	1,328
24.3	60	1,2	6,28	0,13/0,10/0,10	100,379	1,140

Água contaminada com arsênio (140 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 143,109 ± 1,596 µg As/L

Alcalinidade: 66 mg/L em CaCO₃

pH: 6,05

Turvação (NTU): 7,81/6,11/4,46

**Tabela II.16 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
140 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
25.1	10	0,2	5,81	0,21/0,17/0,19	126,722	1,340
26.1	20	0,4	6,07	0,19/0,14/0,31	116,688	3,623
27.1	30	0,6	6,12	0,22/0,13/0,15	125,019	2,596
28.1	40	0,8	6,18	0,17/0,14/0,14	103,322	0,040
29.1	50	1,0	6,20	0,12/0,11/0,11	105,457	1,393
30.1	60	1,2	6,16	0,16/0,15/0,13	111,851	1,138

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 142,004 ± 0,117 µg As/L

Alcalinidade: 64 mg/L em CaCO₃

pH: 6,15

Turvação (NTU): 11,6/11,4/5,19

**Tabela II.17 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
140 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
25.2	10	0,2	6,32	0,17/0,18/0,15	113,915	1,175
26.2	20	0,4	6,34	0,14/0,13/0,13	109,438	1,181
27.2	30	0,6	6,34	0,15/0,13/0,10	102,333	0,486
28.2	40	0,8	6,34	0,17/0,21/0,19	112,886	4,882
29.2	50	1,0	6,33	0,13/0,12/0,12	126,383	2,390
30.2	60	1,2	6,32	0,16/0,13/0,13	105,123	1,425

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $140,768 \pm 0,634$ µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,22

Turvação (NTU): 8,58/8,35/7,38

**Tabela II.18 Resultado do ensaio sem pré-oxidação com água contaminada com
140 µg/L – Réplica 3**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
25.3	10	0,2	6,21	0,26/0,23/0,19	125,687	2,019
26.3	20	0,4	6,25	0,21/0,18/0,21	100,711	1,349
27.3	30	0,6	6,26	0,13/0,14/0,15	103,765	0,468
28.3	40	0,8	6,24	0,12/0,12/0,12	108,401	0,187
29.3	50	1,0	6,27	0,08/0,05/0,07	113,765	0,031
30.3	60	1,2	6,25	0,12/0,16/0,11	118,369	0,931

Anexo II – C

Remoção de Arsénio (III) com pré-oxidação

Água contaminada com arsênio (25 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 25,386 ± 4,661 µg As/L

Alcalinidade: 70 mg/L em CaCO₃

pH: 6,08

Turvação (NTU): 11,0/10,5/10,5

**Tabela II.19 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
25 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.1	10	0,2	5,78	0,20/0,22/0,22	14,474	0,336
32.1	20	0,4	5,94	0,25/0,19/0,28	8,534	0,444
33.1	30	0,6	6,00	0,24/0,25/0,19	2,975	0,403
34.1	40	0,8	6,06	0,21/0,22/0,27	1,231	0,256
35.1	50	1,0	6,05	0,38/0,15/0,20	0,651	0,283
36.1	60	1,2	6,08	0,13/0,15/0,10	0,104	1,049

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 22,735 ± 1,671 µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,45

Turvação (NTU): 13,1/12,9/10,8

**Tabela II.20 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
25 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (FTU)	[Arsênio] (ppb)	Desvio padrão (µg/L)
31.2	10	0,2	6,17	0,32/0,33/0,30	16,874	0,600
32.2	20	0,4	6,22	0,24/0,20/0,22	8,268	0,433
33.2	30	0,6	6,30	0,23/0,25/0,24	6,005	0,959
34.2	40	0,8	6,31	0,39/0,17/0,17	2,317	1,075
35.2	50	1,0	6,29	0,15/0,16/0,15	1,056	2,280
36.2	60	1,2	6,31	0,10/0,17/0,11	0,803	0,910

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $22,390 \pm 0,167$ µg As/L

Alcalinidade: 69 mg/L em CaCO₃

pH: 6,45

Turvação (NTU): 13,4/7,86/8,14

**Tabela II.21 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
25 µg/L – Réplica 3**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.3	10	0,2	6,42	0,50/0,32/0,34	19,631	4,479
32.3	20	0,4	6,42	0,40/0,31/0,22	9,480	0,219
33.3	30	0,6	6,49	0,34/0,28/0,24	3,302	0,171
34.3	40	0,8	6,51	0,31/0,19/0,19	2,004	0,021
35.3	50	1,0	6,50	0,27/0,15/0,21	1,475	0,287
36.3	60	1,2	6,51	0,21/0,14/0,22	0,984	0,434

Água contaminada com arsênio (50 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 42,160 ± 2,515 µg As/L

Alcalinidade: 70 mg/L em CaCO₃

pH: 5,98

Turvação (NTU): 16,6/11,9/8,40

**Tabela II.21 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
50 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.1	10	0,2	5,82	0,20/0,16/0,25	29,319	0,543
32.1	20	0,4	6,04	0,37/0,18/0,21	13,046	0,579
33.1	30	0,6	6,11	0,22/0,15/0,19	6,508	0,144
34.1	40	0,8	6,12	0,20/0,15/0,18	1,217	0,840
35.1	50	1,0	6,15	0,11/0,11/0,15	0,709	0,588
36.1	60	1,2	6,14	0,18/0,14/0,14	1,194	0,287

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 34,988 ± 0,180 µg As/L

Alcalinidade: 70 mg/L em CaCO₃

pH: 5,93

Turvação (NTU): 15,4/12,8/11,8

**Tabela II.22 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
50 µg/L – Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.2	10	0,2	6,20	0,25/0,21/0,17	29,165	1,989
32.2	20	0,4	6,32	0,25/0,18/0,17	12,128	1,864
33.2	30	0,6	6,32	0,24/0,19/0,20	7,869	0,552
34.2	40	0,8	6,21	0,37/0,18/0,14	0,811	0,178
35.2	50	1,0	6,24	0,30/0,14/0,29	0,273	0,345
36.2	60	1,2	6,24	0,30/0,23/0,16	-0,009	1,311

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $39,367 \pm 0,860 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: $71 \text{ mg/L em CaCO}_3$

pH: 6,03

Turvação (NTU): 14,0/11,5/9,82

**Tabela II.23 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
50 $\mu\text{g/L}$ – Réplica 3**

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
31.3	10	0,2	6,35	0,26/0,26/0,23	27,714	0,527
32.3	20	0,4	6,35	0,26/0,27/0,23	14,666	0,481
33.3	30	0,6	6,29	0,59/0,23/0,45	7,194	0,466
34.3	40	0,8	6,32	0,46/0,15/0,23	2,230	0,790
35.3	50	1,0	6,35	0,31/0,15/0,72	-	-
36.3	60	1,2	6,26	0,40/0,25/0,18	0,893	0,996

Água contaminada com arsênio (75 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 56,902 ± 3,696 µg As/L

Alcalinidade: 68 mg/L em CaCO₃

pH: 6,14

Turvação (NTU): 10,2/8,68/6,58

**Tabela II.23 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
75 µg/L – Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	[Arsênio] _{corrigida} (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.1	10	0,2	5,75	0,19/0,17/0,17	36,288	36,288	1,254
32.1	20	0,4	5,92	0,21/0,17/0,19	13,474	13,474	0,321
33.1	30	0,6	6,02	0,44/0,35/0,22	8,252	8,252	0,219
34.1	40	0,8	5,97	0,11/0,15/0,10	1,293	1,293	0,249
35.1	50	1,0	6,04	0,20/0,16/0,15	-0,677	0,000	1,394
36.1	60	1,2	6,10	0,24/0,23/0,24	-3,015	0,000	0,774

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 49,204 ± 1,197 µg As/L

Alcalinidade: 69 mg/L em CaCO₃

pH: 6,58

Turvação (NTU): 14,8/14,2/8,87

**Tabela II.24 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com 75 µg/L –
Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	[Arsênio] _{corrigida} (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.2	10	0,2	6,10	0,22/0,18/0,22	34,634	34,634	0,104
32.2	20	0,4	6,14	0,14/0,11/0,16	17,238	17,238	0,054
33.2	30	0,6	6,17	0,31/0,26/0,28	4,572	4,572	0,213
34.2	40	0,8	6,14	0,10/0,13/0,11	0,675	0,675	0,602
35.2	50	1,0	6,18	0,14/0,14/0,13	-0,597	0,000	0,498
36.2	60	1,2	6,20	0,25/0,20/0,24	-1,309	0,000	0,125

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $44,886 \pm 1,424$ µg As/L

Alcalinidade: 68 mg/L em CaCO₃

pH: 6,61

Turvação (NTU): 17,4/13,9/11,1

**Tabela II.25 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com 75 µg/L –
Réplica 3**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsénio] (µg/L)	[Arsénio] _{corrigida} (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.3	10	0,2	5,95	0,22/0,18/0,23	35,533	35,533	0,970
32.3	20	0,4	6,02	0,40/0,31/0,30	13,747	13,747	1,752
33.3	30	0,6	6,02	0,15/0,17/0,14	3,429	3,429	1,552
34.3	40	0,8	6,10	0,21/0,19/0,19	15,466	15,466	0,140
35.3	50	1,0	6,11	0,29/0,24/0,30	0,633	0,633	2,478
36.3	60	1,2	6,14	0,14/0,13/0,13	1,589	1,589	0,275

Água contaminada com arsênio (175 µg/L)

- Réplica 1

Amostra bruta contaminada:

[As]: 151,502 ± 0,241 µg As/L

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO₃

pH: 6,08

Turvação (NTU): 12,9/11,9/12,3

**Tabela II.26 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com 175 µg/L –
Réplica 1**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (FTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.1	10	0,2	5,91	0,25/0,14/0,25	110,954	1,358
32.1	20	0,4	5,94	0,22/0,25/0,26	77,682	0,070
33.1	30	0,6	6,01	0,14/0,12/0,15	28,291	1,012
34.1	40	0,8	6,01	0,34/0,15/0,32	4,517	0,494
35.1	50	1,0	6,07	0,10/0,09/0,14	11,152	0,565
36.1	60	1,2	6,15	0,12/0,11/0,11	12,435	1,196

- Réplica 2

Amostra bruta contaminada:

[As]: 144,922 ± 0,286 µg As/L

Alcalinidade: 64 mg/L em CaCO₃

pH: 6,20

Turvação (NTU): 20,6/15,0/10,9

**Tabela II.27 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com 175 µg/L –
Réplica 2**

Copo	[Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] (mg/L)	Volume Al ₂ (SO ₄) ₃ (ml)	pH	Turvação (NTU)	[Arsênio] (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
31.2	10	0,2	6,19	0,07/0,15/0,16	111,624	0,258
32.2	20	0,4	6,10	0,24/0,19/0,22	75,448	1,268
33.2	30	0,6	6,12	0,45/0,36/0,36	24,873	0,633
34.2	40	0,8	6,15	0,15/0,16/0,16	14,805	1,086
35.2	50	1,0	6,15	0,21/0,20/0,21	15,806	1,481
36.2	60	1,2	6,17	0,17/0,14/0,15	13,769	0,361

- Réplica 3

Amostra bruta contaminada:

[As]: $150,414 \pm 0,219 \mu\text{g As/L}$

Alcalinidade: 67 mg/L em CaCO_3

pH: 6,28

Turvação (NTU): 16,7/15,4/11,9

**Tabela II.28 Resultado do ensaio com pré-oxidação em água contaminada com
175 $\mu\text{g/L}$ – Réplica 3**

Copo	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (mg/L)	Volume $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ml)	pH	Turvação (FTU)	[Arsénio] ($\mu\text{g/L}$)	Desvio padrão ($\mu\text{g/L}$)
31.3	10	0,2	6,04	0,15/0,17/0,20	112,963	1,614
32.3	20	0,4	6,10	0,11/0,11/0,14	54,018	0,072
33.3	30	0,6	6,11	0,25/0,20/0,21	16,685	0,777
34.3	40	0,8	6,15	0,17/0,18/0,16	15,684	0,354
35.3	50	1,0	6,15	0,34/0,33/0,21	9,084	0,398
36.3	60	1,2	6,19	0,10/0,09/0,15	14,958	1,084

Anexo III

Material de Referência



DOLT-3

Dogfish Liver Certified Reference Material for Trace Metals

The following table shows those elements for which certified values have been established for this dogfish (*Squalus acanthias*) liver reference material. Certified values are based on unweighted mean results from data submitted by laboratories participating in an annual intercomparison. The expanded uncertainty (U_{CRM}) in the certified value is equal to $U = k u_c$ where u_c is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO Guide [1] and k is the coverage factor. The value of u_c is determined from the combined uncertainties of the various methods (u_{char}) as well as uncertainties associated with homogeneity (u_{hom}).

It is intended that U_{CRM} encompasses every aspect that reasonably contributes to the uncertainty of the measurand [2,3]. A coverage factor of 2 was applied for all elements. The table below lists certified values for DOLT-3.

TRACE ELEMENTS (milligram/kilogram)

Arsenic (d,g,h)	10.2	±	0.5
Cadmium (d,f,g,i,p)	19.4	±	0.6
Copper (d,i,p)	31.2	±	1.0
Iron (d,f,i)	1484	±	57
Lead (d,g,p)	0.319	±	0.045
Mercury (d,c,p)	3.37	±	0.14
Nickel (g,i,p)	2.72	±	0.35
Selenium (g,h,j)	7.06	±	0.48
Silver (f,g,i,p)	1.20	±	0.07
Zinc (d,i,p)	86.6	±	2.4

Coding

The coding refers only to the instrumental method of analyte determination.

c - Cold vapour atomic absorption spectrometry.	h - Hydride generation atomic absorption spectrometry.
d - Inductively coupled plasma mass spectrometry	i - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
f - Flame atomic absorption spectrometry.	j - Hydride generation atomic fluorescence spectrometry.
g - Electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry (ETAAS).	p - Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry.

Intended Use

This reference material is primarily intended for use in the calibration of procedures and the development of methods used for the analysis of marine fauna and materials with a similar matrix.

Storage and Sampling

This material should be kept tightly closed in the original bottle and should be stored in a cool location, away from any significant radiation sources such as ultraviolet lamps and sunlight. The bottle should be well mixed by rotation and shaking prior to use, and tightly closed immediately thereafter.

Instructions for Drying

DOLT-3 can be dried to constant weight by:

- (1) drying at reduced pressure (e.g., 50 mm Hg) at room temperature in a vacuum desiccator over magnesium perchlorate for 24 hours;
- (2) vacuum drying (about 0.5 mm Hg) at room temperature for 24 hours.

Stability

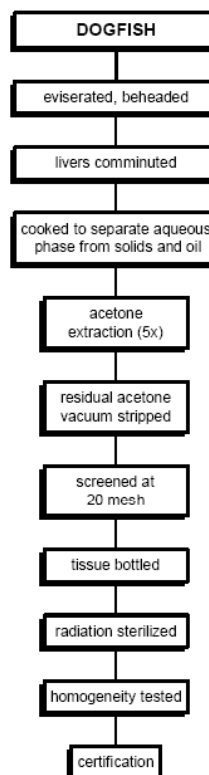
The predecessor CRM, DOLT-2, has been periodically analyzed for more than nine years and found to be both physically and chemically stable over this time interval. We expect similar behaviour from DOLT-3. The stability of this CRM will continue to be monitored and customers will be notified if any significant irregularity occurs prior to the expiry date.

Expiry

Based on sample stability noted above, the certified values for DOLT-3 are considered valid until September, 2011, provided the CRM is handled and stored in accordance with instructions herein.

Preparation of DOLT-3

This reference material was processed at the Guelph Food Technology Center, Guelph Ontario. The preparation sequence is illustrated below.



Information values

Due to the scatter of results, a certified value for Cr was not calculated. A lack of independent values precluded the certification of Sn and methylmercury. Information values for these analytes are given below.

Al	25	mg/kg
Cr	3.5	mg/kg
Sn	0.4	mg/kg
CH ₃ Hg (as Hg)	1.7	mg/kg

Certified value

DOLT-3 was provided as an unknown sample to a group of laboratories participating in an annual intercomparison for trace metals in marine samples sponsored by NRC [4]. The predecessor CRM DOLT-2 was provided as a quality control sample. Data generated at NRC was also included in the pool of intercomparison results.

Laboratories were requested to provide triplicate dry weight values using an analytical method of choice based on total digestion of the sample. Various dissolution procedures were utilized including closed vessel with microwave heating and open vessel digestion on a hot plate. Laboratories used HNO₃ or a combination of H₂O₂ and HNO₃, although several participants included HF or HCl in the acid mixture.

Data was returned to NRC for evaluation. The results from a select sub-group of participants were used for the certification of DOLT-3. These laboratories were selected based on their performance history in previous intercomparisons. As well, if a laboratory did not submit satisfactory results for DOLT-2 their data for DOLT-3 were rejected.

The certified values were calculated from the unweighted means of the results of the participating laboratories. [5,6] Data were first examined for outliers using the Grubb's Test; no outliers of means were detected.

New guidelines for CRM producers suggest all sources relevant to the user of the material should contribute to the uncertainty of the certified value [2-4]. Included in the overall uncertainty estimate are uncertainties in the batch characterisation (μ_{char}), uncertainties related to possible between-bottle variation (μ_{hom}) as well as instability derived from effects relating to long-term storage and transport (μ_{stab}). Expressed as standard uncertainties these components can be combined as:

$$\mu_{c(CRM)}^2 = \mu_{char}^2 + \mu_{hom}^2 + \mu_{stab}^2 \quad (1)$$

Results for the various statistics used to calculate the certified values are shown in Table 2.

Characterisation

The characterisation uncertainties (μ_{char}) were calculated in accordance with equation 2, where s is the standard deviation of the means and p is the number of mean results included in the calculation [6].

$$\mu_{char} = \frac{s}{\sqrt{p}} \quad (2)$$

Homogeneity

The homogeneity components of the uncertainty in the certified values were derived according to the recommendation of an international study group [7]. The material was tested for homogeneity at NRC using ETAAS. Results from triplicate sub-samples (0.150 g) from ten bottles were evaluated using ANOVA.

For Cd, Ni, Al, Pb and Zn, the inhomogeneity contribution to uncertainty, μ_{hom} , was set to the experimentally determined between-unit standard deviation ($s_{between}$), as the best estimate of the uncertainty due to between-unit heterogeneity. However, for As, Cu, Fe, Hg, Se and Ag, the situation depicted in equation 3 occurred:

$$s_{between}^2 < \frac{s_{meas}^2}{n} \quad (3)$$

where s_{meas} is the repeatability standard deviation for the method used in the homogeneity assessment and n is the number of replicates per unit.

In these cases, μ_{hom} was calculated according to:

$$\mu_{hom} = \sqrt{\frac{s_{meas}^2}{n}} \quad (4)$$

It is recognized that this is not an ideal situation, as it represents a worst case scenario by suggesting the homogeneity could be as poor as the precision of the measurement technique selected for homogeneity assessment.

Stability

As previously discussed, based on NRC's experience with similar materials, uncertainty components for long and short term stability were considered negligible and are thus not included in the uncertainty budget.

Table 2. Statistical Data for DOLT-3

	components for μ_{char} (mg/kg)			data sets	μ_{char} (mg/kg)	μ_{hom} (mg/kg)
	S_L	S_w	s of means			
As	0.62	0.26	0.64	12	0.18	0.14
Cd	0.8	0.34	0.82	16	0.21	0.23
Cu	1.59	0.78	1.63	16	0.41	0.24
Fe	59	26	61	13	17	23
Pb	0.036	0.015	0.037	12	0.011	0.02
Hg	0.149	0.09	0.158	14	0.042	0.058
Ni	0.27	0.15	0.29	13	0.08	0.08
Se	0.59	0.44	0.64	9	0.22	0.11
Ag	0.1	0.07	0.107	13	0.029	0.016
Zn	3.9	1.3	3.9	15	1	0.6

S_L - the between laboratory standard deviation from the laboratory intercomparison

S_w - the within laboratory standard deviation from the laboratory intercomparison

Criteria for acceptance

The property values reported in this certificate are the best estimates of the true values that can be obtained, based on the certification exercise. It is the responsibility of the analyst to assess the appropriateness of this CRM for purpose and interpret their own analytical results [8].

The user may assess laboratory bias from the difference between the calculated mean value of replicate measurements (\bar{x}) and the certified value (μ): $\bar{x} - \mu$. According to ISO Guide 33: Uses of Certified Reference Materials, the criteria for acceptance is:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (5)$$

where a_1 and a_2 are adjustment values chosen by the laboratory according to economic or technical limitations or requirements and σ_D is the standard

deviation associated with the measurement process.

The value of σ_D can be calculated from the user's laboratory quality control data and may be estimated from two components, as shown in equation 6:

$$\sigma_D = \sqrt{s_b^2 + \frac{s_w^2}{n}} \quad (6)$$

where s_b is the between-laboratory standard deviation component associated with the measurement process (ideally this should include the long-term standard deviation of the user's method or, alternatively, S_L from Table 2), s_w the within-laboratory standard deviation (or repeatability standard deviation) and n the number of replicate analyses made of the reference material. Alternative methods for calculating s_b are discussed in reference 8.

Acknowledgements

The following staff members of the Institute for National Measurement Standards, National Research Council of Canada, participated in the certification: V.J. Boyko, C. Scriver, P. Maxwell, L. Yang and S. Willie.

The cooperation of I. Britt and A. Mannen of the Guelph Food Technology Centre, Guelph, ON, Canada in the preparation of this material is gratefully acknowledged.

The following laboratories participated in the certification of DOLT-3:

ALS Environmental
1988 Triumph St.
Vancouver, B.C. V5L 1K5

Australian Institute of Marine Sciences
Townsville Mail Center
Queensland, 4810, Australia
Frank Tirendi, Cassie Payn and Stephen Boyle

Battelle Pacific Northwest
1529 W. Sequim Bay Road
Sequim, WA 98382
Eric Crecelius, Laurie Niewolny, Mary Ann Deuth,
and Brenda Lasorsa

CanTest Ltd.
4606 Canada Way
Burnaby, B.C. V5G 1K5
Richard Jorntitz, Lynn Yehle, Alex Wong and
Greg Sparrow

Massachusetts Water Resources Authority
Central Laboratory
190 Taft Ave.
Winthrop, MA 02152
Patricia Sullivan, Maria Palumbo, Jun Wang,
Ellen C. West and Larissa Zilitinkevitch

NOAA
National Marine Fisheries Service
Charleston Laboratory
217 Ft. Johnson Road
Charleston, SC 29412
Dan Bearden, Aaron Dias

Skidaway Institute of Oceanography
10 Ocean Science Circle
Savannah, GA 31411
Herb Windom, Debbie Wells and Lori Cowden

Texas A. & M.
College of Veterinary Medicine
Trace Element Research Laboratory
College Station, TX 77843-4458
Robert Taylor, Gerald Bratton and Bryan Brattin

Texas Parks and Wildlife
Environmental Contaminants Laboratory
505 Staples Road
San Marcos, TX 78666
Gary Steinmetz

U.S. Customs Laboratory
214 Bourne Boulevard
Savannah, GA 31408
Ralph Smith

USGS
National Water Quality Laboratory
P.O. Box 25046
Denver, Colorado 80225-0046

USGS-WRD
Peachtree Business Center
3039 Amwiler Road
Atlanta, GA 30360-2824
Kent Elrick, Arthur J. Horowitz and James J.
Smetanka

WA State Dept. of Ecology
Manchester Environmental Laboratory
7411 Beach Drive East
Port Orchard, Washington 98366-8204
Randy Knox, Meredith Jones, Sally Cull and
Karin Feddersen

References

- [1] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
- [2] J. Pauwels, A. van der Veen, A. Lamberty, H. Schimmel, Evaluation of uncertainty of reference materials. *Accred Qual Assur* (2000) 5:95-99.
- [3] J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison. *Accred Qual Assur* (1998) 3:180-184.
- [4] S. Willie, Fifteenth Intercomparison for Trace Elements in Marine Sediments and Biological Tissues, NRC No. 42768, May 2002.
- [5] A. M.H. van der Veen and J. Pauwels, Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1. Principles of analysis of variance. *Accred Qual Assur* (2000) 5:464-469.
- [6] A. M.H. van der Veen, T. P.J. Linsinger, H. Schimmel, A. Lamberty and J. Pauwels, Uncertainty calculations in the certification of reference materials 4. Characterisation and certification. *Accred Qual Assur* (2001) 6:290-294.
- [7] S.L.R. Ellison, S. Burke, R.F. Walker, K. Heydorn, M. Månsson, J. Pauwels, W. Wegscheider, B. te Nijenhuis, Uncertainty for reference materials certified by interlaboratory study: Recommendations of an international study group. *Accred Qual Assur* (2001) 6:274-277.
- [8] R. Walker and I. Lumley, Pitfalls in terminology and use of reference materials, *Trends in Anal. Chem.*, (1999) 18: 594-616.

Updates

It is anticipated that as more data become available, the established values may be updated and reliable values assigned to more elements.

Our web site at <http://www.cm.inms.nrc.ca> will contain any new information.

Certificate issued September 2002.

Visit our web site at
<http://www.cm.inms.nrc.ca>

Comments, information and inquiries should be addressed to:

Dr. R.E. Sturgeon
National Research Council of Canada
Institute for National Measurement Standards
M-12, 1500 Montreal Road
Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Telephone	(613) 993-2359
Facsimile	(613) 993-2451
E-mail	cm.inms@nrc.ca

Également disponible en français sur demande.

Canada